

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Физико-технологический институт

**V Международная молодежная научная конференция,
посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортova**

**Физика. Технологии. Инновации.
ФТИ-2018**

Секция 3

14–18 мая 2018 г.

Тезисы докладов

Екатеринбург
2018

УДК 001.895:621.039 (063)
ББК 22.31я43+24.13я43+32.97я43
Т29

Т29 Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортova (Секция 3): Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018 (14–18 мая 2018 г.). / отв. за вып. А. В. Ищенко. Екатеринбург : УрФУ, 2018. 181 с.

Конференция проведена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 18-32-10016 мол_г.

Редакционная коллегия: В. Н. Рычков, С. В. Звонарев, А. В. Ищенко, Е. А. Бунтов, И. С. Жидков, А. С. Дедюхин, В. С. Семенищев, М. И. Сутормина, О. А. Евсегнеев, А. А. Смирнов, Д. А. Метелев, Э. В. Патраков.

УДК 001.895:621.039 (063)
ББК 22.31я43+24.13я43+32.97я43

©УрФУ, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Секция 3 Химические технологии | 9 |
| <i>Дедюхин А.С., Харина Е.А., Рагузина Е.В., Мальцев Д.С., Щетинский А.В., Волкович В.А., Ямицкий Л.Ф.</i> Растворимость лантана и урана в эвтектических сплавах Ga-In и Ga-Al..... | 10 |
| <i>Глазунова Ю.В., Блинова М.О., Воронина А.В.</i> Исследование статистики сорбции стронция природными и модифицированными алюмосиликатами..... | 13 |
| <i>Котенков П.В., Попова Э.А., Гилев И.О.</i> Стабильные и метастабильные алюминиды в системах Al-Ti-Zr(Nb)..... | 14 |
| <i>Бегунова А.С., Камалов Р.В., Яковлев Г.А., Гроховский В.И.</i> Влияние структуры металлической подложки на синтез углеродных нанотрубок | 16 |
| <i>Бакшеев Е.О., Машиковцев М.А., Буйначев С.В., Гордеев Е.В., Пономарев А.В.</i> Исследование влияния обработки изопропанолом на параметры поверхности и пористости твердых растворов на основе оксидов церия, циркония и других РЗЭ..... | 20 |
| <i>Бакшеев Е. А., Балдина А. С., Котова М. В., Пронина М. О., Слепова А. М.</i> Исследование влияния концентрации нитрата аммония на удельную поверхность твердого раствора состава $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_x$ | 22 |
| <i>Касимова Р.Е., Титова С.М., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.</i> Сорбция урана сильноосновными анионами из сернокислых растворов подземного выщелачивания | 24 |
| <i>Шибитко А.О., Сухоруков А.В., Абрамов А.В., Буньков Г.М., Ребрин О.И.</i> Количественный химический анализ красного шлама рентгенофлуоресцентным методом | 25 |
| <i>Толстыкина А.А., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимца И.Е.</i> Синтез и физико-химические свойства оксифторида $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3\text{F}$ | 27 |
| <i>Западнава Е.А., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимца И.Е.</i> Синтез и физико-химические свойства композитного электролита на основе фторзамещенного индата бария..... | 28 |
| <i>Кириков А.С., Тарасенко М.С.</i> Синтез и изучение люминесцентных свойств твердых растворов оксоселенидов РЗЭ | 29 |
| <i>Гордеев Е.В., Машиковцев М.А., Косых А.С., Буйначев С.В., Бакшеев Е.О.</i> Влияние солевого фона на размер слоистых гидроксонитратов гадолиния, полученного методом осаждения при постоянном значении рН | 30 |
| <i>Гордеев Е.В., Машиковцев М.А., Косых А.С., Иванов А.В., Дюрягин В.В., Захарова В.В.</i> Влияние рН на структурирование гидроксонитратов гадолиния в процессе осаждения..... | 32 |
| <i>Полуэктова И.А., Мальцева Ю.С., Волкович В.А.</i> Электронные спектры поглощения ионов празеодима (III) в расплавах хлоридов щелочных металлов..... | 34 |
| <i>Старик А.Д., Хотянович О.Е.</i> Разработка и исследование влияния химических добавок на реологические свойства меловых шламов..... | 36 |
| <i>Дяденко М.В., Маскевич В.В.</i> Стекла радиозащитного назначения..... | 38 |
| <i>Наливайко К.А., Титова С.М., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.</i> Влияние расхода воздуха, подаваемого на перемешивание при осаждении, на гранулометрический состав и насыпную плотность концентрата урана..... | 39 |

| | |
|---|----|
| <i>Гурьянова А.А., Осолихина А.Ю., Берескина П.А., Машковцев М.А.</i> Исследование влияния условий осаждения гидроксида алюминия на его свойства | 41 |
| <i>Селянина Т.В., Титова С.М., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л.</i> Извлечение скандия из гидролизной кислоты на ТВЭКС..... | 43 |
| <i>Харанудько Ю.В., Вишневская О.В., Гаврилов М.Д., Карноухов А.Е., Самигуллина К.Р., Кашапова А.Р., Вознесенский Э.Ф.</i> Исследование структуры пористых полиэтиленовых пленок на основе минерального наполнителя | 45 |
| <i>Abdulhalikova K.K.</i> Preparation of silicon substrates for technological processes | 46 |
| <i>Пастухов А.М., Черный М.Л., Скрипченко С.Ю.</i> Извлечение шестивалентного хрома из сбросных вод хромового производства..... | 48 |
| <i>Кочергина Е.В., Шибитко А.О., Таукин А.О., Абрамов А.В., Буньков Г.М., Ребрин О.И.</i> Определение скандия, урана и тория в ТВЭКСЕ с помощью рентгенофлуоресцентного анализа..... | 50 |
| <i>Абаимов Н.А., Бутаков Е.Б., Бурдуков А.П., Рыжков А.Ф.</i> Исследование паровоздушной двухступенчатой поточной газификации механоактивированного угля..... | 51 |
| <i>Бошняк М.В., Лобанов В.Г.</i> Технология переработки сурьмяных концентратов и полупродуктов производства с получением металлической сурьмы..... | 53 |
| <i>Бошняк М.В., Галимьянов А.Р., Колмачихина О.Б., Лобанов В.Г.</i> Исследование технологии утилизации шламов гальванического производства с извлечением никеля в товарный продукт..... | 54 |
| <i>Юлдашбаева А.Р., Смышляев Д.В., Боталов М.С., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Рычков В.Н.</i> Сорбционное разделение скандия и циркония на слабоосновном анионите..... | 56 |
| <i>Суханова П.В., Титова С.М., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л.</i> Извлечение скандия из гидролизной кислоты жидкостной экстракцией..... | 58 |
| <i>Харина Е.А., Кайченкова Р.Ю., Дедюхин А.С., Щетинский А.В., Ямщиков Л.Ф.</i> Потенциометрические исследования лантансодержащих расплавов на основе эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия..... | 60 |
| <i>Харина Е.А., Смирнягина А.В., Машковцев М.А., Щетинский А.В.</i> Изучение влияния условий осаждения на процесс формирования фторида неодима | 61 |
| <i>Мальцева Ю.С., Полуэктова И.А., Волкович В.А.</i> Электронные спектры поглощения ионов эрбия(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов..... | 62 |
| <i>Скрипченко С.Ю., Титова С.М., Жевлакова Т.А., Смирнов А.Л.</i> Сорбционное извлечение урана из продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов | 64 |
| <i>Титова С.М., Наливайко К.А., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.</i> Кинетика сорбции скандия и примесей при извлечении из гидролизной серной кислоты производства диоксида титана..... | 66 |
| <i>Таукин А.О., Вдовина К.А., Боталов М.С., Смышляев Д.В., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Рычков В.Н.</i> Экстракционное извлечение серной кислоты из гидролизной кислоты..... | 68 |
| <i>Малышев А.С., Кириллов С.В., Кириллов Е.В., Буньков Г.М., Боталов М.С., Смышляев Д.В., Рычков В.Н., Таукин А.О.</i> Влияние механоактивации на извлечение РЗМ из фосфогипса | 70 |

| | |
|---|-----|
| <i>Митюшова Ю.А., Нестерова И.А., Султанова Д.Т., Гордеева А.С., Бардина М.Н., Рождественская А.В., Денисова Э.И., Карташов В.В.</i> Исследование различных топливных реагентов для синтеза наноструктурированных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ | 72 |
| <i>Квашева Е.А., Ушакова Е.С., Ушаков А.Г.</i> Использование углеродосодержащих отходов для получения магнитоуправляемого сорбента..... | 75 |
| <i>Квашева Е.А., Ушакова Е.С., Ушаков А.Г.</i> Использование магнетита в составе сорбента | 77 |
| <i>Шатковский Я.А., Александров Д.Е., Волкович В.А.</i> Электронные спектры поглощения ионов урана (V) в расплавах хлоридов щелочных металлов | 78 |
| <i>Скрипченко С.Ю., Титова С.М., Жевлакова Т.А., Смирнов А.Л.</i> Регенерация насыщенных ионитов после сорбционного извлечения урана из хлорсодержащих продуктивных растворов..... | 80 |
| <i>Skripchenko S.Yu., Titova S.M., Zhevlakova T.A., Smirnov A.L.</i> The regeneration of saturated ionites after sorption recovery of uranium from productive solutions with high content of chloride ions..... | 80 |
| <i>Петренёв И.А., Камалов Р.В., Вохминцев А.С., Мартемьянов Н.А., Вайнштейн И.А.</i> Синтез мембран нанопористого диоксида циркония методом анодирования | 82 |
| <i>Жиренкина Н.В., Машковцев М.А., Обабков Н.В., Закиров И.Ф.</i> Изучение влияния температуры обжига порошков на плотность керамических изделий из диоксида циркония | 84 |
| <i>Жиренкина Н.В., Машковцев М.А., Обабков Н.В., Буйначев С.В.</i> Изучение влияния условий осаждения $ZrO_2-Y_2O_3$ на свойства порошков | 86 |
| <i>Богатов Н.А.</i> Деколорация метиленового голубого аскорбиновой кислотой при внешнем воздействии | 88 |
| <i>Крицкий А.В., Каримов К.А., Серков К.В.</i> Удаление железа из кеков автоклавного выщелачивания халькопиритного концентрата..... | 90 |
| <i>Крицкий А.В., Каримов К.А., Серков К.В.</i> Измельчение халькопиритных концентратов как метод интенсификации процесса выщелачивания..... | 92 |
| <i>Сухорукова О.Л., Абрамов А.В., Васильева Н.Л.</i> Определение состава образцов растительного происхождения рентгенофлуоресцентным методом..... | 94 |
| <i>Саркисова А.С., Шибитко А.О., Сухорукова О.Л., Абрамов А.В., Васильева Н.Л., Ребрин О.И.</i> Разработка методики совместного определения U, Cr, Mn, Fe, Ni, Mo в хлоридных плавах..... | 96 |
| <i>Осипенко А.А., Волкович В.А.</i> Поведение рутения в расплавах хлоридов щелочных металлов..... | 97 |
| <i>Пьянков А.А., Бетенеков Н.Д.</i> Селективное выделение висмута-212 из раствора тория..... | 99 |
| <i>Хафизова А.И., Дмитриева О.С., Круглов Л.В.</i> Истечение жидкости через боковые стенки в струйно-пленочных контактных устройствах..... | 101 |
| <i>Кашапова Ю.М., Липина Е.С., Сухорукова О.Л., Кириллов Е.В., Абрамов А.В., Ребрин О.И.</i> Определение элементного состава сидерита методом РСФА..... | 103 |
| <i>Топоркова Ю.И., Костина Д.А., Мамяченков С.В., Анисимова О.С.</i> Выщелачивание цинка из пылей ЭДП в амиачно-хлоридных растворах..... | 104 |
| <i>Маркова Ж.Д., Дьяков А.А., Воронина А.В.</i> Методы контроля герметичности оболочек ТВЭЛов на исследовательском ядерном реакторе ИВВ-2М | 106 |

| | |
|---|-----|
| <i>Топко Б.Л., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В.</i> Обнаружение кадмия в пищевых продуктах методом возбуждения изомерных состояний..... | 108 |
| <i>Мальцев Д.С., Волкович В.А., Иванов А.Б., Рыжов А.А.</i> Потенциалы выделения урана в расплаве LiCl-KCl..... | 109 |
| <i>Мальцев Д.С., Волкович В.А., Иванов А.Б., Рыжов А.А., Морозов А.А.</i> Электрохимические свойства циркония в хлоридных расплавах | 110 |
| <i>Захарова Т.С., Недобух Т.А.</i> Исследование факторов, влияющих на процессы вертикальной миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в почвах..... | 111 |
| <i>Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А.</i> Вольтамперометрическое определение триптофана на стеклоуглеродном электроде, модифицированном полиарилефталидом | 112 |
| <i>Носкова А.Ю., Воронина А.В.</i> Переработка радиоактивных отходов, содержащих морскую воду..... | 113 |
| <i>Кучумова Ю.В., Бетенеков Н.Д.</i> Характеристики селективного выделения радия-224 из раствора тория с трилоном Б..... | 115 |
| <i>Орлов П.А., Воронина А.В.</i> Исследование механизма сорбции цезия модифицированными алюмосиликатами..... | 117 |
| <i>Гордеева А.С., Султанова Д.Т., Нестерова И.А., Митюшова Ю.А., Рождественская А.В., Бардина М.Н., Денисова Э.И., Карташов В.В., Шак А.В.</i> Изучение морфологии частиц микронных порошков ZrO_2 –7 масс.% Y_2O_3 различной насыпной плотности | 119 |
| <i>Гордеева А.С., Султанова Д.Т., Нестерова И.А., Митюшова Ю.А., Рождественская А.В., Бардина М.Н., Денисова Э.И., Карташов В.В., Чукин А.В.</i> Определение свойств микронных порошков ZrO_2 –7 масс.% Y_2O_3 различной насыпной плотности..... | 120 |
| <i>Караникола К.М., Капитанова Е.И., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.</i> Селективность сорбции платины (IV) и палладия (II) сшитыми N-2-сульфоэтилхитозанами со степенями модифицирования 0.7 и 1.0 в присутствии ионов переходных металлов..... | 122 |
| <i>Рыжов А.А., Иванов А.Б., Волкович В.А.</i> Электронные спектры поглощения вольфрама в расплавах хлоридов щелочных металлов..... | 124 |
| <i>Черненко Ю.А.^{1*}, Капитанова Е.И., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К., Пестов А.В.</i> Сорбция хлоридных комплексов золота (III) в сильноокислых средах материалом на основе N-2-сульфоэтилхитозана..... | 125 |
| <i>Колмачихина Э.Б., Дмитриева Д.В., Рыжкова Е.А.</i> Изучение влияния ПАВ и их смесей на смачиваемость сульфида цинка аполярной жидкостью | 127 |
| <i>Колмачихина Э.Б., Дмитриева Д.В., Рыжкова Е.А., Вакула К.А., Мокрецов М.А.</i> Влияние лигносульфоната на цементационную очистку цинковых растворов от меди..... | 128 |
| <i>Панкрушина Е.А., Вотяков С.Л., Анкушева Н.Н., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Паленова Е.Е.</i> Изучение состава флюидных включений в минералах по данным крс (на примере кварца) | 130 |
| <i>Лопунова К. Я., Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.</i> Селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов сульфозетилированным полиаллиламином, сшитым эпихлоргидрином, в аммиачно-ацетатном буферном растворе..... | 131 |
| <i>Быкова Е.П., Недобух Т.А., Федорова А.С.</i> Анализ процессов соосаждения радионуклидов стронция и тория с гидроксидами железа и циркония..... | 133 |

| | |
|--|-----|
| <i>Бочкарева Ж.С., Таукин А.О., Смышляев Д.В., Боталов М.С., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Рычков В.Н.</i> Сорбционное извлечение рения из сернокислых растворов | 134 |
| <i>Михайлова А.Е., Таранова Л.В.</i> Пути энергосбережения в процессах переработки углеводородных газов..... | 136 |
| <i>Никитин А.Д., Рыжков А.Ф.</i> Влияние параметров паровой конверсии на характеристики активированного угля..... | 138 |
| <i>Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д., Чукин А.В.</i> Структура фосфатов РЗЭ, образующихся в расплавах на основе эквимольной смеси хлоридов натрия и калия ... | 139 |
| <i>Смаилова А.А., Турханбетова А.Н., Кайнарбай А.Ж.</i> Коллоидные квантовые точки ZnTe синтез, оптические и фотовольтаические свойства | 141 |
| <i>Зенкова К.И., Недобух Т.А., Кутергин А.С.</i> Очистка питьевой воды от радионуклидов с использованием бытовых фильтров и фильтров на основе гранулированного глауконита..... | 143 |
| <i>Никитин Д.И., Шуклин Д.С., Булдакова А.А., Половов И.Б., Ребрин О.И.</i> Получение цериевых РЗМ электролизом фторидно-хлоридных расплавов..... | 145 |
| <i>Марчук А.А., Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.</i> Влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола на сорбцию хлоридных комплексов платины (IV)..... | 147 |
| <i>Мережникова О.И., Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.</i> Влияние кислотности аммиачно-ацетатного буферного раствора на селективность сорбции ионов металлов N-2-сульфоэтилполиаминостиролом со степенью модифицирования 1.0 | 149 |
| <i>Шадрина Л.М., Антипова К.С., Данилов Д.А.</i> Физико-химические свойства супергидрофобных покрытий..... | 151 |
| <i>Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д., Чукин А.В.</i> Осаждение фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе эквимольной смеси LiCl–KCl..... | 152 |
| <i>Томашова Л.А., Семенищев В.С.</i> Изучение поведения мешающих радионуклидов в методике анализа радия в подземных питьевых водах | 153 |
| <i>Фофанов Г.Л., Петров А.И., Гапеевцев А.С., Иванов В.А., Щетинский А.В., Половов И.Б., Ребрин О.И.</i> Лантанотермический способ восстановления самария и иттербия | 155 |
| <i>Фофанов Г.Л., Мухамадеев А.С., Половов И.Б., Ребрин О.И.</i> Исследование процессов контакта ниобийсодержащих расплавов с металлическим ниобием | 157 |
| <i>Максимцев К.В., Мухамадеев А.С., Крылосов А.В., Кузнецова Е.А., Половов И.Б., Чукин А.В., Ребрин О.И.</i> Синтез сплавов на основе алюминия с редкоземельными металлами «цериевой» группы..... | 159 |
| <i>Максимцев К.В., Мухамадеев А.С., Крылосов А.В., Половов И.Б., Афонин Ю.Д., Жилияков А.Ю., Беликов С.В., Чукин А.В., Ребрин О.И.</i> Структура, физические и механические свойства лигатур алюминий-РЗМ, полученных в результате обменных процессов..... | 160 |
| <i>Савастьянова А.С., Фофанов Г.Л., Половов И.Б.</i> Устойчивость растворов пентахлорида ниобия в хлоридных расплавах..... | 161 |
| <i>Буйначев С.В., Машковцев М.А., Алешин Д.К., Жиренкина Н.В., Гордеев Е.В.</i> Получение слоистых гидроксонитратов иттрия с контролируемыми свойствами..... | 163 |
| | 165 |

| | |
|--|-----|
| <i>Глазырин С.В., Семенищев В.С., Бетенеков Н.Д.</i> Изучение особенностей сорбции альфа-излучателей на тонкослойном диоксиде марганца..... | 165 |
| <i>Рябухина В.Г., Воронина А.В.</i> Разработка фосфатных сорбентов на основе клиноптилолита для концентрирования стронция из водных сред..... | 167 |
| <i>Фролов Е.И., Смирнов Н.О., Звонарёв С.В.</i> Фазовые превращения в керамиках оксида алюминия с допантами | 168 |
| <i>Филиппов П.С., Рыжков А.Ф.</i> Верификация модели образования термических NO _x в атмосферной камере сгорания..... | 170 |
| <i>Ральников П.А., Абаимов Н.А., Рыжков А.Ф.</i> Численное исследование процесса поточной газификации каменного угля в среде O ₂ -CO ₂ | 172 |
| <i>Ismailov M.S., Yamshchikov L.F., Melchakov S.Yu., Ivanov V.A., Usoltsev M.E.</i> Solubility of praseodymium in the gallium-aluminum eutectic alloy | 173 |
| <i>Глазунова Ю.В., Блинова М.О., Воронина А.В.</i> Исследование статистики сорбции стронция природными и модифицированными алюмосиликатами..... | 175 |
| <i>Вовк С.К., Терехов П.В., Денисов Е.И.</i> Исследование поведения галлия и германия в хлоридных растворах..... | 176 |
| <i>Вовк С.К., Таназлы В.В., Денисов Е.И.</i> Исследование сорбционных свойств гидратированного диоксида титана..... | 177 |
| <i>Зинуров В.Э.</i> Исследование транспортирования мелкодисперсного материала в воздухопровод котла | 178 |

СЕКЦИЯ 3
ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

РАСТВОРИМОСТЬ ЛАНТАНА И УРАНА В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ Ga-In И Ga-Al

Дедюхин А.С.^{*}, Харина Е.А., Рагузина Е.В., Мальцев Д.С., Щетинский А.В.,
Волкович В.А., Ямщиков Л.Ф.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: a.s.dedyukhin@urfu.ru

LANTHANUM AND URANIUM SOLUBILITY IN Ga-In AND Ga-Al EUTECTIC BASED ALLOYS

Dedyukhin A.S.^{*}, Kharina E.A., Raguzina E.V., Maltsev D.S., Shchetinskiy A.V.,
Volkovich V.A., Yamschikov L.F.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Solubility of lanthanum and uranium was determined in gallium-aluminum and gallium-indium eutectic alloys between 573-1073 K using sedimentation method.

Данная работа посвящена определению растворимости лантана и урана в эвтектических сплавах Ga-Al и Ga-In. Растворимость определяли методом отстаивания, анализируя состав пробы жидкой фазы систем Ga-Al-La-U и Ga-In-La-U, насыщенных по лантану и урану при заданных температурах.

В температурном интервале 573-1073 К зависимости логарифма растворимости лантана (мол. доли) от обратной температуры для насыщенных по урану жидкометаллических сплавов Ga-Al-U и Ga-In-U описываются линейными уравнениями (1) и (2) соответственно.

$$\lg X_{\text{La}(\text{Ga-Al-U})} = -3686,7 \cdot T^{-1} + 2,4679 (\pm 0,09) \quad (1)$$

$$\lg X_{\text{La}(\text{Ga-In-U})} = -3680,8 \cdot T^{-1} + 2,3703 (\pm 0,10) \quad (2)$$

Аналогичные зависимости для растворимости урана в насыщенных по лантану жидкометаллических сплавах Ga-Al-La и Ga-In-La описываются линейными уравнениями (3) и (4) соответственно.

$$\lg X_{\text{U}(\text{Ga-Al-La})} = -2862,1 \cdot T^{-1} + 0,6194 (\pm 0,10) \quad (3)$$

$$\lg X_{\text{U}(\text{Ga-In-La})} = -4724,1 \cdot T^{-1} + 2,0812 (\pm 0,14) \quad (4)$$

Данные хорошо согласуются с имеющимися в литературных источниках сведениями о растворимости лантана и урана в эвтектических сплавах Ga-Al и Ga-In.

ПОЛУЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКОЙ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Иванов В.А., Дедюхин А.С.*, Половов И.Б., Ребрин О.И.
Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: a.s.dedyukhin@urfu.ru

MANUFACTURE OF RARE-EARTH METALS BY SMELTING REDUCTION: THERMODYNAMIC MODELLING AND PRACTICAL REALIZATION

Ivanov V.A., Dedyukhin A.S.*, Polovov I.B., Rebrin O.I.
Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The thermodynamics of rare earth metallothermic reduction was analyzed when different reductants and initial compounds were applied. It was established that alkali metals and calcium are the most suitable reagents for rare earths fluoride reduction. Experimental results indicate on advantage of lithium use. Processes of metallothermic reduction of lanthanum, cerium and neodymium by lithium metal were studied in semi-industrial scale.

Одним из наиболее удобных методов получения металлических редкоземельных металлов (РЗМ) и скандия является способ восстановительной плавки. В данном методе восстанавливаемое соединение (оксид или галогенид РЗМ) контактирует при высоких температурах с металлом-восстановителем, результатом чего является получение редкоземельного металла и образование шлака. Возможность протекания реакции восстановления РЗМ и ряд показателей процесса (например, тепловой эффект и состав шихты) определяли, исходя из расчета термодинамических параметров (изменения энтальпии, изменения энтропии, изменения энергии Гиббса, константы равновесия). Все справочные данные брали из базы данных программы HSC Chemistry.

В ходе настоящего исследования проанализированы процессы металлотермии разных исходных соединений редкоземельных элементов. В качестве металлов-восстановителей выбраны щелочные (литий, натрий, калий) и щелочноземельные (кальций, натрий) элементы, а также алюминий, цирконий и лантан.

Показано, что использование в качестве сырья оксидов РЗМ малоэффективно. Так, например, восстановить оксиды трехвалентных РЗМ до металла алюминием, магнием, цирконием или углеродом в равновесных условиях термодинамически невозможно. Потенциально допустимо использование кальция, хотя имеет место небольшое отрицательное изменение свободной энергии Гиббса. Подобрать восстановитель для оксида скандия в равновесных условиях еще более сложно, поскольку даже при кальциетермическом восстановлении изменение энергии Гиббса становится положительным. С другой стороны, восстано-

ление смешанных оксидов тербия и празеодима (III, IV) до металлического состояния возможно с использованием не только кальция, но и магния, циркония, алюминия, лантана. Принимая во внимание возможность протекания термодинамически невозможных реакций при отводе одного из продуктов, рекомендовано рассмотреть возможность получения самария восстановлением его оксида углеродом, а также кальцием и лантаном при высоких температурах.

Установлено, что для восстановления галогенидов наиболее эффективно использование щелочных металлов и кальция. Так, фториды большинства РЗМ можно восстановить литием или кальцием. Использовать с этой целью натрий, калий, магний менее эффективно, а алюминий или цирконий применять нельзя. Принимая во внимание высокую летучесть натрия и калия, принято решение об использовании в качестве восстановителей галогенидов РЗМ лития и кальция. Показано, что введение избытка восстановителя способствует полноте протекания реакции. Применение кальцие- или литиетермического восстановления фторидов РЗМ наиболее благоприятно с позиции термодинамики.

Проведено сравнение технологий литие- и кальциетермического восстановления фторидов РЗМ и скандия. Выполненные эксперименты позволили дать рекомендации по выбору технологической схемы. Показано, что процессы получения относительно легкоплавких РЗМ литиетермическим восстановлением фтористых солей имеют ряд решающих преимуществ.

Апробировано получение лантана, церия и неодима литиетермическим восстановлением фтористых солей в аппарате с «холодным» тиглем. Показано, что все перечисленные металлы можно получать в виде слитка. Детально исследованы режимы отдельных стадий восстановления, включая операции шихтоподготовки, непосредственной выплавки металла, отделения шлака и др., на основании которых определены оптимальные параметры восстановительных плавок.

The study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of subsidizing agreement of September 29, 2014 (no. 14.581.21.0002, unique agreement identifier RFMEFI58114X0002) of the Federal Target Program "Research and Development in Priority Directions of the Progress of the Scientific and Technological Complex of Russia for the Years 2014–2020."

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИКИ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Глазунова Ю.В., Блинова М.О.*, Воронина А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: m.o.blinova@urfu.ru

THE STUDY OF STATICS OF STRONTIUM SORPTION BY NATURAL AND MODIFIED ALUMINOSILICATES

Glazunova Yu.V., Blinova M.O.*, Voronina A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Statics of strontium sorption from low mineralized waters by sorbents based on natural and modified aluminosilicates was studied. It was found that distribution coefficients of strontium for natural and modified clinoptilolites are higher than for glauconites. Static exchange capacities were determined for all sorbents.

Во время испытаний ядерного оружия, в процессе работы ядерных реакторов, при хранении отработавшего ядерного топлива и радиоактивных отходов не удалось избежать загрязнения радионуклидами окружающей среды. Так возникла необходимость в проведении реабилитационных мероприятий, включающих очистку водных объектов (озер, рек, водохранилищ, питьевых источников), ремедиацию почв, переработку радиоактивных отходов. Были разработаны новые сорбционные материалы на основе природных алюмосиликатов перспективные для реабилитации территорий, загрязнённых радионуклидами цезия. При реабилитации важное значение кроме ^{137}Cs имеет радионуклид ^{90}Sr из-за большого периода полураспада (30,174 года и 29,12 лет, соответственно), а также подвижности в окружающей среде (^{137}Cs является химическим аналогом K^+ , в то время как ^{90}Sr может заменять ионы Ca^{2+}).

В работе исследована статика сорбции стронция природными алюмосиликатами (клиноптилолит – Кл и глауконит – Гл) и ферроцианидными сорбентами на их основе (смешанными ферроцианидами никеля калия на основе клиноптилолита (НКФ-Кл) и глауконита (НКФ-Гл)) из слабоминерализованных вод. Концентрацию стронция изменяли в растворе в интервале от 10^{-5} до 10^3 мг/л путем добавления хлорида стронция. Удельное содержание сорбента в системе составило $V / m = 20$ мл / 50 мг, $\text{pH} = 7,8 \pm 0,2$. В таблице 1 приведены результаты математической обработки, полученных изотерм.

Таблица 1 - Результаты математической обработки изотерм сорбции стронция образцами природных и модифицированных алюмосиликатов

| | Кл | НКФ-Кл | Гл | НКФ-Гл |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| a | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Δa | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| b | 3,4 | 3,2 | 2,4 | 2,6 |
| Δb | 0,6 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| K_d, мл/г | 10 ^(3,4±0,6) | 10 ^(3,2±0,3) | 10 ^(2,4±0,1) | 10 ^(2,6±0,1) |
| СОЕ, мг/г | 88 | 159 | 79 | 167 |

Коэффициент распределения стронция клиноптилолитом выше, чем глауконитом - $10^{(3,4\pm0,6)}$ мл/г по сравнению с $10^{(2,4\pm0,1)}$ мл/г. Значения статической обменной емкости (СОЕ) для природных образцов сопоставимы в пределах погрешности. Специфичность модифицированных сорбентов к стронцию сопоставима с природными алюмосиликатами. Для модифицированных образцов наблюдается увеличение статической обменной ёмкости по сравнению с природными. Таким образом, модифицированные ферроцианидами алюмосиликаты могут быть использованы не только для извлечения цезия из природных вод и почвенных растворов, но и стронция.

СТАБИЛЬНЫЕ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ АЛЮМИНИДЫ В СИСТЕМАХ Al-Ti-Zr(Nb)

Котенков П.В.^{1,2*}, Попова Э.А.¹, Гилев И.О.¹

¹⁾ Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия.

²⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: p.kotenkoff@yandex.ru

FORMATION OF STABLE AND METASTABLE ALUMINIDES IN Al-Ti-Zr (Nb) ALLOYS

Kotenkov P.V.^{1,2*}, Popova E.A.², Gilev I.O.

¹⁾ Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

²⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In the present work, we investigated the conditions of stable and metastable aluminides formation at crystallization of Al-Ti-Zr(Nb) melts overheated at 50 to 400 K above liquidus temperature.

Изучение условий образования метастабильных фаз при неравновесных условиях кристаллизация расплавов алюминия с переходными металлами (ПМ)

привлекает внимание многих исследователей в связи с возможностью управления структурообразованием и получения алюминиевых сплавов с необходимым комплексом физико-химических и механических свойств [1-3]. Необходимо подобрать определенное сочетание ПМ и их атомное соотношение, которые обеспечат (при распаде пересыщенных растворов) выделение максимальной объемной доли субмикронных и наноразмерных вторичных алюминидов с подобной матрице кристаллической структурой, с малым несоответствием параметров их решеток. В то же время, ПМ должны иметь низкую равновесную растворимость в твердом алюминии при рабочих температурах сплава, соответствующие коэффициенты диффузии для сдерживания процесса огрубления вторичных упрочняющих фаз и их термическую устойчивость [4].

В работе изучены микроструктурные особенности сплавов систем Al–Ti–Zr и Al–Ti–Nb (с содержанием ПМ до 3 мас.%), закристаллизованных с различных температур перегрева над температурой ликвидуса. В равновесных условиях кристаллизации Ti, Nb и Zr образуют триалюминиды Al_3PM , имеющие тетрагональные решетки структурного типа DO_{22} и DO_{23} , соответственно. В неравновесных условиях кристаллизации (при высоких скоростях охлаждения) в системах могут образовываться метастабильные алюминиды структурного типа LI_2 с кубической решеткой, идентичной решетке Al.

Для приготовления опытных сплавов Al–Ti–Zr, Al–Ti–Nb использовали промышленные лигатуры Al–Ti, Al–Zr и чистые металлы Al, Ti, Zr, Nb. Плавки проводили в печи сопротивления (в графитовых тиглях) в атмосфере аргона. Температуры перегрева расплавов варьировали от 50 до 400 К. Расплавы заливали в бронзовую изложницу (скорость охлаждения $\sim 10^3$ К/с). Металлографический анализ сплавов с различным (от 10 до 0.25) атомным отношением Ti/Zr и Ti/Nb, проводили с помощью инвертированного микроскопа GX-57 (OLYMPUS) при увеличениях от 50 до 1500 и электронно-сканирующего микроскопа Carl Zeiss EVO 40. Приставку для рентгеноспектрального микроанализа INCA X-Act использовали для определения химического состава матрицы и алюминидов. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре XRD-7000.

В зависимости от степени перегрева расплавов и соотношения в них ПМ формирующиеся алюминиды $Al_n(Ti_xZr_{1-x})$ и $Al_n(Ti_xNb_{1-x})$ имеют различные структурные типы и морфологию. Склонность к образованию метастабильных алюминидов, имеющих ГЦК решетку структурного типа LI_2 , значительна выше для алюминидов Ti с Zr, чем для Ti с Nb.

1. Захаров В.В. МиТОМ., 3-8, 2(740), (2017).
2. H. Wu, S.P. Wen, K.Y. et al. Scripta Materialia. 5–8, 87. (2014).
3. Поздняков А.В., Осипенкова А.А. и др. МиТОМ., 25-30, 9(735), (2016).
4. Knippling K.E. Metall. Mater. Trans. A, 2552–2563, 38, (2007).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ НА СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Бегунова А.С.*, Камалов Р.В., Яковлев Г.А., Гроховский В.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: n.s.begun@gmail.com

INFLUENCE OF THE METAL SUBSTRATE STRUCTURE ON SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES

Begunova A.S.*, Kamalov R.V., Yakovlev G.A., Grokhovsky V.I.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Fe, Ni, Co and their alloys substrates are applied for synthesis of carbon nanotubes by CVD technique. In this work carbon nanotubes were synthesized on the surface of Seymchan Pallasite. Meteorite surface consists of different Fe-Ni alloys, which are represented by various structures and nickel content. The dependence of carbon nanotubes growth on the composition of surface was studied.

Для синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) методом химического парового осаждения (CVD) используются подложки, имеющие зародыши для формирования таких структур. Используют Fe, Ni, Co подложки [1]. В настоящей работе синтез осуществлялся на поверхности железной части метеорита Сеймчан, который содержит сплавы Fe-Ni с разной концентрацией Ni в небольших образцах (до 2 см²). Наличие разных железоникелевых сплавов позволяет проследить зависимость роста УНТ от состава подложки.

Образцы метеорита были подготовлены по стандартной методике приготовления металлографических шлифов, затем подвергнуты травлению в 2% растворе HNO₃ в C₂H₅OH. УНТ синтезировали на автоматизированной установке CVDomna, в реакционную зону которой подавалась парогазовая смесь, содержащая этиловый спирт (95%). Процесс пиролиза этанола проводился при температуре 600 °C и давлении 15 кПа в течение 5 минут. Охлаждение образца проводилось в разряженной атмосфере воздуха. Затем образец исследовался с помощью сканирующего электронного микроскопа SIGMA VP. После этого часть образца была механически очищена от углерода для проведения химического анализа.

Морфологические характеристики и химический состав различных зон изучались методами SEM и EDS. Как видно на рисунке 1а и в таблице, содержание никеля в областях 1-5 больше 15%, структура образца в этих областях состоит из минерала плессит, кроме того, при приближении к области 5 содержание никеля увеличивается до 41%, что свидетельствует о наличии в этом месте образ-

ца М-профиля [2]. Области 6-9 содержат не более 7,5% никеля, что соответствует минералу камасит.

Таблица 1 – Содержание никеля в структурных зонах образца

| Плессит | | Камасит | |
|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| Область анализа | Содержание Ni, мас.% | Область анализа | Содержание Ni, мас.% |
| 1 | 15,7 | 6 | 7,2 |
| 2 | 18,6 | 7 | 7,0 |
| 3 | 23,1 | 8 | 6,5 |
| 4 | 27,6 | 9 | 7,0 |
| 5 | 41,0 | | |

Выявлено, что состав подложки влияет на рост УНТ CVD-методом (рисунок 1б,в). Наиболее ровный массив УНТ с диаметрами в диапазоне 108-219 нм и высоким аспектным отношением (рис. 1б) получен на поверхности со структурой плессита (содержание никеля 15-41 мас.%). На поверхности камасита (содержание никеля до 7,5 мас.%) получены углеродные образования с малым аспектным отношением 4-6 и диаметром 93-237 нм (рис. 2в).

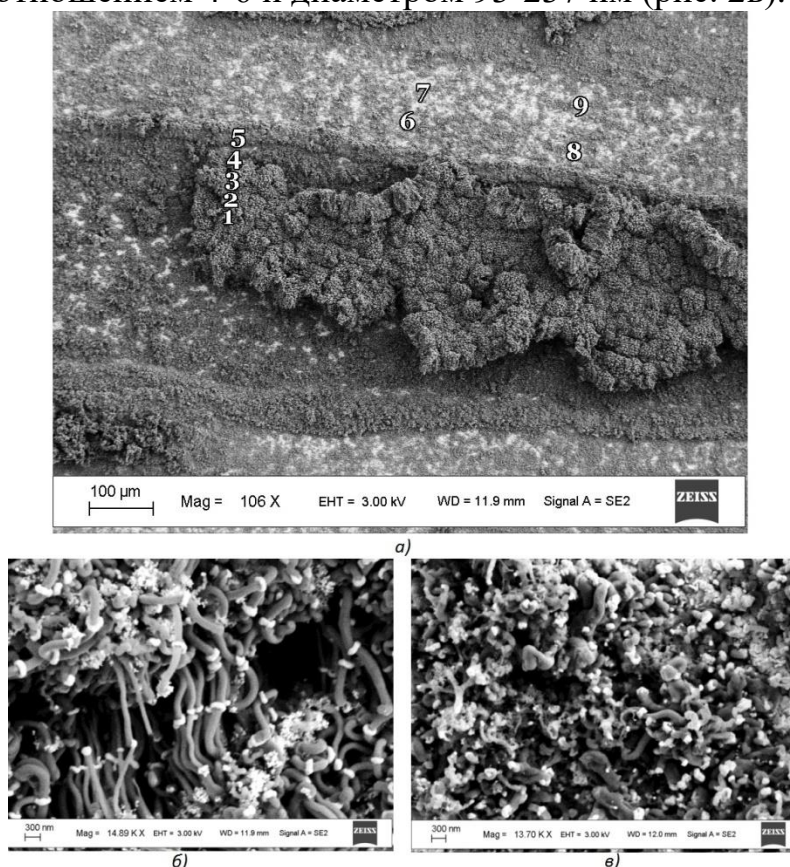


Рис. 1. SEM изображение образца: а) области EDS анализа: 1-5 – плессит, 6-9 – камасит; б) УНТ с высоким аспектным отношением; в) УНТ с низким аспектным отношением

1. Kumar M., Ando Y. CVD of CNT, A Review on Growth Mechanism and Mass Production. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10. 3739-3758 (2010).
2. Buchwald V.F, Primary Structures of Iron Meteorites. Handbook of Iron Meteorites, The Regents of the University of California, 1, 115-124 (1975).

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ ПОЛИАМИНОСТИРОЛОМ 1.0

Босенко С.Н., * Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
*E-mail: Unknownmelody96@gmail.com

DYNAMICS OF SORPTION OF TRANSITION AND ALKALINE EARTH METALS IONS BY SULFOETHYLPOLYSTYRENE 1.0

Bosenko S.N. *, Alifkhanova L.M.k, Petrova Yu.S, Neudachina L.K.
Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In this research, the degrees of extraction of transition and alkaline-earth metal ions by sulfoethylpolyaminostyrene with a degree of substitution 1.0 were determined under dynamic conditions. The dynamic capacitance of the ions is estimated. It is shown that the sorbent is selective for silver (I) and copper (II) ions.

Определение микроколичеств ионов металлов в сложных по составу объектах является актуальной проблемой, определяющей необходимость использования методов разделения и концентрирования на стадии пробоподготовки. Одним из наиболее эффективных методов является сорбция ионов металлов в динамических условиях с применением различных комплексообразующих материалов. Целью данной работы являлось изучение селективности сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов сульфэтилированным полиаминостиролом с полным модифицированием всех обменных групп (СЭПАС 1.0) в динамических условиях.

Синтез сорбента описан в [1]. Для исследования динамики сорбции ионов металлов СЭПАС 1.0 выбрано значение pH 6,0, соответствующее наибольшему коэффициенту селективности $K_{Ag(I)/Cu(II)}$ в статических условиях [1]. Сорбционный эксперимент проводили путем пропускания аммиачно-ацетатного буферного раствора, содержащего ионы металлов, через патрон, содержащий 100 мг сорбента. Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Установлено, что СЭПАС 1.0 селективно извлекает ионы серебра (I) из растворов сложного состава в динамических условиях. Наибольшим мешающим влиянием при этом обладают ионы меди (II). Сорбция сопутствующих ионов металлов незначительна. По полученным динамическим выходным кривым рассчитаны значения динамической обменной емкости (ДОЕ) сорбента по ионам серебра (I) и меди (II), составившие 653 и 103 мкмоль/г, соответственно. ДОЕ по остальным ионам металлов незначительна.

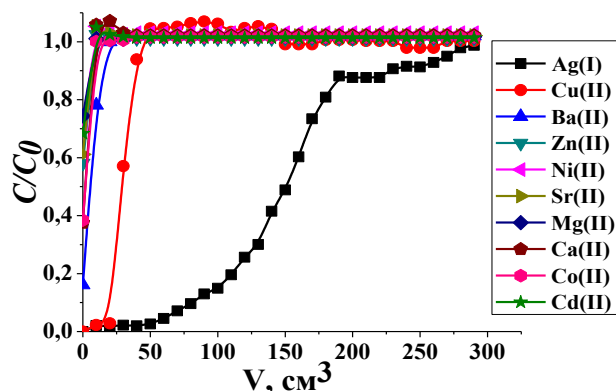


Рис. 1. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов СЭПАС 1.0. при совместном присутствии в растворе. $C_0(\text{Me}) = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6,0, скорость пропускания раствора 2 см³/мин

По сравнению с изученным ранее СЭПАС 0.5 [1], СЭПАС 1.0 обладает значительно большей ДОЕ по серебру (I). В частности, возрастание степени сульфозетилирования от 0.5 до 1.0 приводит к увеличению ДОЕ по серебру (I) от 459 до 653 мкмоль/г. ДОЕ по меди (II) при этом изменяется незначительно. Таким образом, показано, что увеличение степени сульфозетилирования полиамино-стирола приводит к значительному возрастанию селективности сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II) в динамических условиях.

По результатам исследования десорбции ионов металлов с поверхности СЭПАС 1.0 установлено, что с использованием 1 моль/дм³ раствора азотной кислоты достигается количественная десорбция меди (II) и серебра (I) с поверхности сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006

1. Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.к., Неудачина Л.К. и др. Журнал прикладной химии. 89, 1211 (2016).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ИЗОПРОПАНОЛОМ НА ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ, ЦИРКОНИЯ И ДРУГИХ РЗЭ

Бакшеев Е.О.*, Машковцев М.А., Буйначев С.В., Гордеев Е.В., Пономарев А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: rzmetall102@gmail.com

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ISOPROPANOL TREATMENT ON SURFACE PARAMETERS AND POROSITY OF SOLID SOLUTIONS BASED ON CERIUM, ZIRCONIUM AND OTHER RARE-EARTH OXIDES

Baksheev E.O.*, Mashkovtsev M.A., Buynachev S.V., Gordeev E.V.,
Ponomarev A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In this paper, the influence of processing on the effect of the isopropyl alcohol treatment operation on the surface parameters and the porosity of the material based on cerium, zirconium and other rare earth oxides was investigated. It was found that substitution of water in the paste of hydroxides for isopropanol leads to an increase in the thermal stability of materials.

Современные автомобильные катализаторы функционируют при высоких температурах, по этой причине материалы, используемые в его составе должны обладать высокой термической стабильностью [1]. Наибольшей термической стабильностью обладают материалы на основе оксидов циркония, церия и других редкоземельных элементов, обогащённые по оксиду циркония [2]. В настоящее время является актуальной разработка технологии синтеза композиций на основе оксидов циркония, церия и других редкоземельных элементов, обеспечивающей высокую термически стабильную удельную поверхность.

Целью работы являлось исследование влияния обработки изопропиловым спиртом на параметры поверхности и пористости системы $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_x$.

Образцы синтезировали методом осаждения при постоянном значении $\text{pH}=9$. Для синтеза использовали общий раствор нитратов Ce, Zr, Y, La с концентрацией 100 г/л в пересчете на оксиды и 10%-масс водный раствор аммиака. После осаждения образцы фильтровали и обрабатывали изопропиловым спиртом (далее ИПС) до достижения массовой концентрации ИПС в жидкой фазе равной 87%. Были синтезированы образцы: ИПС-0 – без обработки, ИПС-87 – обработка ИПС. Затем образцы сушили и прокаливали при 1000°C в течении 4х часов.

Исследование поверхности образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и сканирующей электронной микроскопии.

Показано, что образцы без обработки изопропанолом после прокаливания при 1000°C имеют удельную поверхность, суммарный объем и средний диаметр пор равные $23,9 \text{ м}^2/\text{г}$, $0,74 \text{ мл/г}$ и $11,7 \text{ нм}$ соответственно. Те же параметры у образцов, обработанных изопропанолом составляют $47 \text{ м}^2/\text{г}$, $0,261 \text{ мл/г}$ и 247 нм . Изображения, полученные методом СЭМ, представлены на рисунке 1.

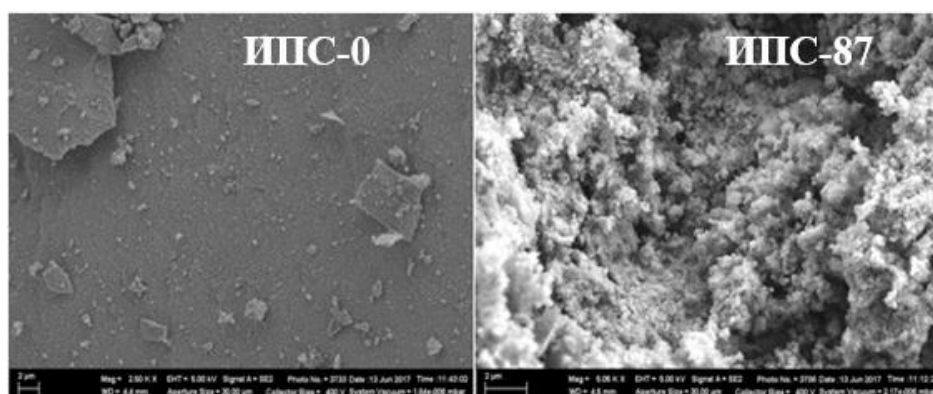


Рисунок 1 - Электронные фотографии образцов после обжига при 1000°C

Образцы, полученные без обработки ИПС обладают низкой пористостью, и имеют довольно крупные размеры вторичных частиц. На снимках видно, что первичные частицы достаточно сильно «слиплись» друг с другом, что привело к уменьшению диаметра и объема пор. Образцы, синтезированные с обработкой ИПС, обладают достаточно развитой пористой структурой.

По результатам исследования была выдвинута гипотеза: замещение воды в пасте гидратированных оксидов на азеотропную смесь позволяет снизить температуру сушки, поверхностное натяжение жидкости в капиллярах, что в сумме предотвращает «схлопывание» пор при дегидратации продукта.

1. Graham, G. W. Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on Zr-rich ceria-zirconia supports// Catalysis Letters – 2000. – Vol. 67. – p. 99-105.
2. Kaspar J., Fornasiero P. Nanostructured materials for advanced automotive depollution catalysts [Текст] // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – Vol. 171. – p. 19–29.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТА АММОНИЯ НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО РАСТВОРА СОСТАВА $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_x$

Бакшеев Е. А. *, Балдина А. С., Котова М. В., Пронина М. О., Слепова А. М.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: rzmetall102@gmail.com

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CONCENTRATION OF AMMONIUM NITRATE ON THE SPECIFIC SURFACE OF A SOLID SOLUTION OF THE COMPOSITION $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_x$

Baksheev E.A., Baldina A.S., Kotova M.V., Pronina M.O., Slepova A.M.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The work is devoted to the possibility of obtaining thermostable materials based on cerium and zirconium oxides. The influence of the concentration of ammonium nitrate during precipitation on the surface parameters and porosity of the oxide system $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_x$ was established.

Для очистки выхлопных газов бензиновых двигателей используют катализаторы, осуществляющие одновременную конверсию загрязняющих веществ. Однако, одновременная каталитическая нейтрализация всех этих вредных веществ возможна лишь в строгом стехиометрическом соотношении окислителей и восстановителей (далее Ox/Red) в газовой фазе. В реальных условиях работы двигателя это соотношение попеременно колеблется в сторону преобладания окислителей или восстановителей. [1-3] Оксид церия и материалы на его основе способны поддерживать соотношение Ox/Red в стехиометрическом соотношении. Основным требованием к материалам, применяемых в системах очистки выхлопных газов, является наличие высокой термически стабильной удельной поверхности ($40\text{-}60 \text{ м}^2/\text{г}$). Таким образом актуальным является разработка методов синтеза, которые позволяют повысить термическую стабильность материалов на основе оксида церия.

Целью работы являлось исследование влияния концентрации нитрата аммония в процессе осаждения на параметры поверхности и пористости системы $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_x$.

Образцы синтезировали методом осаждения при постоянном значении $\text{pH}=9$. Для синтеза использовали общий раствор нитратов Ce, Zr, Y, La ($C=25\text{ г/л}$) с различным содержанием нитрата аммония и 10%-масс водный раствор аммиака.

Исследование параметров поверхности и пористости образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Результаты исследования приведены в таблице 1

Показано, что повышение концентрации нитрата аммония до 1 моль/л приводит к значительному повышению удельной поверхности после термообработки при 1000⁰С в течении 4-х часов, однако дальнейшее увеличение содержания нитрата аммония способствует деградации поверхности при тех же параметрах термообработки.

Таблица 1 - Параметры поверхности и пористости образцов

| Образцы (шифр) | 25-0 | 25-1 | 25-2 |
|---|------|------|------|
| Концентрация нитрата аммония, моль/л | 0 | 1 | 2 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 41,0 | 51,8 | 39,8 |

Вероятно, что варьирование концентрацией нитрата аммония в зоне образования зародышей в процессе осаждения позволяет изменять степень пресыщения, что в свою очередь оказывает существенное влияние на поверхностные свойства частиц гидратированных оксидов и на площадь удельной поверхности формирующихся твердых растворов.

1. Permana H., Belton D.N., Rahmoeller M., Schmieg S.J., Hori C.E., Brenner A., SAE 970462, 1997.
2. Cuif J., Blanchard G., Touret O., Seigneurin A., Marczi M., Quemere E., SAE 70463, 1997.
3. Kaspar J., Fornasiero P. / Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts // Journal of Solid State Chemistry. 2003. Vol. 171. pp. 19–29

СОРБЦИЯ УРАНА СИЛЬНООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Касимова Р.Е.^{1*}, Титова С.М., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: renatakasimova@gmail.com

A SORPTION OF URANIUM BY STRONG BASE ANION ION-EXCHANGE BEADS FROM SULFURIC-ACID LEACHING SOLUTIONS

Kasimova R.E.^{1*}, Titova S.M., Smirnov A.L., Rychkov V.N.

¹⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Sorption of uranium from sulfuric-acid leaching solutions by two gel type anion ion-exchange beads were explored. The Purolite A660 had a value of uranium capacity larger than AMP. Dynamic and static sorption parameters were identified for both elements.

Ионообменные процессы занимают важное место в атомной технологии, в том числе для извлечения урана из растворов, получаемых при выщелачивании урановых руд. В настоящее время наиболее распространено использование в качестве ионитов синтетических ионообменных смол. Для извлечения урана из сернокислых растворов широко используются сильноосновные аниониты гелевой структуры [1].

В рамках данной работы проведено сравнительное исследование современных анионитов для сорбционной переработки растворов урана. Для работы использованы растворы, моделирующие продуктивные растворы скважинного подземного выщелачивания в условиях, аналогичных условиям работы сорбционных установок отечественных уранодобывающих заводов. Для исследования выбран образец ионита марки Purolite A660. Эксперимент вели в сравнении с эксплуатируемым на предприятиях анионитом АМП. Оба испытуемых образца сильноосновные, имеют гелевую структуру.

При проведении эксперимента в статическом режиме навески ионитов массой 50 мг (в воздушно-сухом состоянии) приводили в контакт с 100 см³ продуктивного раствора при постоянном перемешивании. Концентрация урана в исходном растворе составила 26,1 мг/дм³, pH 1,5 – 1,6, время контакта фаз – 7 суток. По окончании эксперимента фазы разделяли, отбирали пробы маточников сорбции и направляли на количественный элементный анализ методом ICP-MS. Статическая обменная емкость по урану для анионита марки Purolite A660 составила 14,34 кг/м³ смолы, для образца смолы АМП 12,10 кг/м³ смолы.

При проведении эксперимента в динамическом режиме концентрация урана в исходном растворе 18,2 мг/дм³, pH 1,5 – 1,6. Скорость фильтрации раствора

составила 5 объемов раствора на 1 объем смолы. Выходные кривые сорбции представлены на рис. 1.

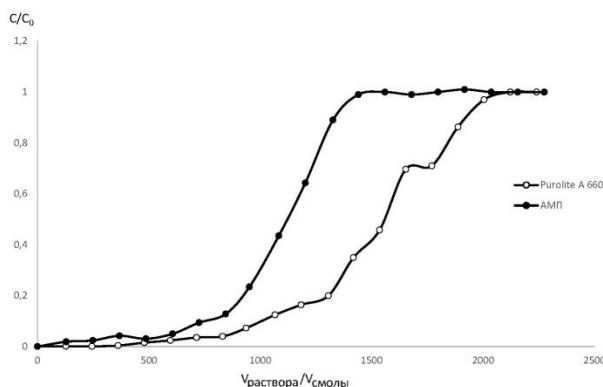


Рис. 1. Выходные кривые сорбции урана на анионитах Purolite A660, АМП.

В данных условиях АМП насыщается при пропускании 1634 объемов раствора через 1 объем сорбента, Purolite A660 – при пропускании 2378 объемов раствора через 1 объем сорбента. Значение полной динамической емкости составило при этом для АМП 18,4 кг/м³ смолы, для Purolite A660 – 26,3 кг/м³ смолы.

Таким образом, по результатам исследования анионит Purolite A660 превосходит АМП по сорбционным свойствам и рекомендуется для извлечения урана из сернокислых растворов.

1. Тураев Н.С., Жерин И.И., Химия и технология урана, ЦНИИАТОМИНФОРМ (2005).

КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРАСНОГО ШЛАМА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Шибитко А.О.*, Сухоруков А.В., Абрамов А.В., Буньков Г.М., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: anna_shibitko@mail.ru

XRF QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS OF RED MUD

Shibitko A.O., Suhorukov A.V., Abramov A.V., Bunkov G.M., Rebrin O.I.
Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The concentrations of red mud components were determined using external standard method. The sample of red mud with known chemical composition was used as a reference material (RM). To know the RMs composition, methods of calibration curves and standard addition were applied. The processing of statistical data and evaluation of metrological parameters were carried out.

Одним из ключевых компонентов цветной металлургии является алюминий, добыча которого осуществляется гидрохимическим способом Байера. Данная технология основана на переработке бокситов и влечёт за собой образование больших объёмов производственных отходов – красного шлама (КШ). Хранение КШ в искусственно созданных бассейнах приводит к загрязнению атмосферы, почвы, природных водоёмов. Решение данной проблемы направлено на утилизацию КШ, что требует знания его химического состава.

Шлам является сложной системой, содержащей более 40 элементов. Экспрессность, простота и высокая точность химического анализа в условиях производства – параметры, обуславливающие выбор рентгеноспектральной флуоресцентной спектрометрии (РФС) в качестве метода анализа. РФС позволяет анализировать прессованные образцы, что минимизирует операции по подготовке проб, ограничиваясь сушкой и гомогенизацией КШ. Сложный состав анализируемой системы невозможно точно воспроизвести в стандартных образцах (СО). Поэтому при реализации количественного анализа в качестве СО использовался прессованный образец КШ с установленным химическим составом.

Анализ шлама производился по 27 элементам. Концентрации макрокомпонентов в системе определялись с помощью сплавленных с флюсом образцов (СО-1) методом градуировочного графика, микрокомпонентов – с помощью прессованных образцов (СО-2) методом добавок. Диапазон концентраций для каждого аналита в синтезированных СО не превышал двух порядков, т.к. состав отходов меняется незначительно. Именно этот факт даёт возможность использования КШ установленного состава (СО-3) для анализа последующих партий методом внешнего стандарта.

Работа выполнялась с помощью волнового спектрометра «ARL ADVANT’X 4200W». Для разработки методики анализа подобраны оптимальные условия возбуждения аналитических линий, произведен учет матричных влияний. Определены метрологические характеристики СО-1 и СО-2, установлены аттестованные значения СО-3 и их погрешности. Рассчитаны точности определения каждого аналита в КШ с использованием СО-3.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИФТОРИДА $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3\text{F}$

Толстыкина А.А.^{*}, Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимитца И.Е.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

^{*}E-mail: tolstykina2014@mail.ru

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF OXYFLUORIDE $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3\text{F}$

Tolstykina A.A., Galisheva A.O., Tarasova N.A., Animitsa I.E.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The oxyfluoride $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3\text{F}$ was synthesized using the solid-state method. The possibility of water uptake was proved by thermogravimetry measurements. The conductivity was measured at T and $p\text{H}_2\text{O}$ variation.

Оксифториды представляют собой обширный класс соединений, свойства которых активно изучаются специалистами по физико-химии твердого тела. Существуют исследования, описывающие фторсодержащие соединения как сверхпроводники, диэлектрики, пьезоэлектрики. Известны материалы, обладающие колоссальным магнитным сопротивлением, а также каталитическими и фотокаталитическими свойствами. Однако на сегодняшний день данные о получении перовскитоподобных оксифторидов, обладающих протонной проводимостью, немногочисленны.

В литературе описан класс оксифторидов $\text{AX}(\text{ABX}_3)$, характеризующихся структурой Раддлсдена-Поппера и относящихся к структурному типу K_2NiF_4 . Одним из примеров подобных соединений является $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$. Исследование его транспортных свойств показало, что как в сухой, так и во влажной атмосфере высокие значения электропроводности для него не достигаются. В настоящей работе осуществлено модифицирование матрицы оксифторида путем катионного гетеровалентного допирования. В данной работе методом твердофазного синтеза получен оксифторид $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3\text{F}$, однофазность подтверждена рентгенографическими исследованиями. Установлено, что образец характеризуется тетрагональной симметрией, пространственная группа $I4/mmm$. Методом термogrавиметрии исследована возможность поглощения воды из газовой фазы. Проведено исследование температурных зависимостей общей проводимости в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $p\text{H}_2\text{O}=3.5\cdot 10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-2}$ атм).

НИР выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ФТОРЗАМЕЩЕННОГО ИНДАТА БАРИЯ

Западнава Е.А.^{*}, Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимита И.Е.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: zapadnovalena@mail.ru

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE ELECTROLYTE BASED ON FLUORINE-SUBSTITUTED BARIUM INDATE

Zapadnova E.A., Galisheva A.O., Tarasova N.A., Animitsa I.E.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The composite $0.7 \text{ Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1} \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ was synthesized using the solid-state method. The possibility of water uptake was proved by thermogravimetry measurements. The conductivity was measured at T and $p\text{H}_2\text{O}$ variation.

Одним из важных направлений развития современного материаловедения является получение и изучение материалов, пригодных для использования в реальных электрохимических устройствах. В области разработок твердооксидных топливных элементов одна из основных проблем состоит в подборе технологичного и недорогого электролитического материала с высокой проводимостью, стабильного в условиях высокой температуры, окислительной и восстановительной атмосферы. В настоящее время мировым трендом являются разработки по созданию среднетемпературных топливных элементов. Поэтому ведется активный материаловедческий поиск новых протонных электролитов, сочетающих высокую проводимость с химической и термической устойчивостью.

Традиционно для модифицирования структуры и физико-химических свойств сложнооксидных материалов применяется метод гомогенного катионного допирования. Однако гомогенное анионное допирование является новым перспективным способом получения материалов с улучшенными свойствами. Так, F⁻-допирование кислородной подрешетки индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости. Другим перспективным способом модификации является гетерогенное допирование. Композиты на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с химически инертной оксидной фазой $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в качестве гетерогенного допанта демонстрируют существенный рост проводимости. Максимальными значениями электропроводности характеризуется состав с соотношением компонентов 0.7:0.3. В настоящей работе впервые осуществлено одновременное гомогенное и гетеровалентное допирование индата бария. Выполнен синтез композита $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1} \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и изучены его физико-химические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-33-60018

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСОСЕЛЕНИДОВ РЗЭ

Кирыков А.С.^{1,2*}, Тарасенко М.С.²

¹⁾ Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

²⁾ Институт неорганической химии имени А. В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия

*E-mail: alexanderkiryaov@yandex.ru

SYNTHESIS AND STUDY OF LUMINESCENT PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF OXOSELENIDES REE

Kiryakov A.S.^{1,2*}, Tarasenko M.S.²

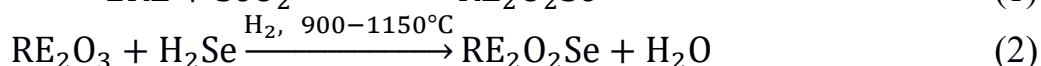
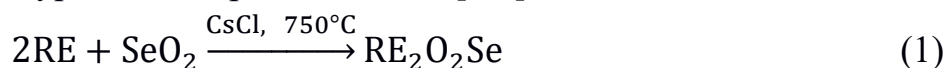
¹⁾ Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

²⁾ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

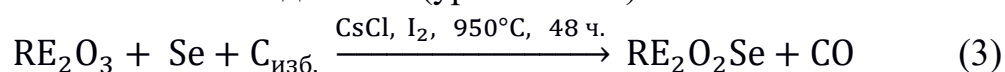
In this work, a new method for the synthesis of oxoselenide of REE was developed. By this method, solid solutions of yttrium oxoselenide doped with other rare earth elements were synthesized. The luminescence spectra were obtained. The wavelengths of intense peaks have been attributed with electronic transitions in RE-ions.

Оксосульфиды иттрия, лантана и гадолиния, допированные различными ионами-активаторами, хорошо зарекомендовали себя в качестве люминофоров для дисплеев: P54 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ красный, P44 $La_2O_3S:Tb^{3+}$ желто-зеленый, P43 $Gd_2O_3S:Tb^{3+}$ желто-зеленый, P45 $Y_2O_3S:Tb^{3+}$ белый [1]. Как было показано Доренбосом, повышение ковалентности связи РЗЭ – лиганд сдвигает электронные переходы в длинноволновую область [2]. Поэтому перспективным путем изменения фотофизических свойств люминофоров может являться замена в координационном окружении Ln сульфид аниона на селенид анион. Целью настоящей работы является синтез и изучение люминесцентных свойств твердых растворов оксоселенида иттрия, допированного 1% различными редкоземельными ионами-активаторами.

В литературе описаны несколько способов синтеза оксоселенидов РЗЭ, они продемонстрированы в уравнениях реакций 1 и 2 [3,4].



Данные методики оказались не удобны в практическом плане из-за дороговизны РЗМ и опасности работы с водородом. Поэтому в этой работе была разработана новая методика синтеза оксоселенидов РЗЭ (уравнение 3).



Она заключается в следующем: в кварцевую ампулу загружали оксид РЗЭ, элементарный селен, углерод (с 10% избытком) как восстановителя и небольшое

количество элементарного иода. В качестве плава использовали CsCl в двукратном избытке по массе, вакуумировали при давлении $2 \cdot 10^{-2}$ торр и запаивали. Синтез проводили при 950°C в течении 2-3 дней. После окончания синтеза продукт очищали от хлорида цезия и непрореагировавшего углерода. Вещество получали в виде россыпи кристаллов в форме плоских гексагонов. Выход по РЗЭ – количественный.

Таким образом, были синтезированы соединения состава $Y_{1.98}Ln_{0.02}O_2Se$ ($Ln=Ce-Nd, Sm -Yb$). Однофазность образцов подтверждали рентген-дифрактометрически. Сняты спектры люминесценции для данных соединений, соотнесены длины волн интенсивных пиков с электронными переходами.

1. W.M. Yen, Sh. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor handbook. 2nd ed., Springer (2006)
2. P. Dorenbos, J. Lumin., 87-89 (2000).
3. H.A. Eick. Acta Cryst, 13, 161 (1960).
4. F.A. Weber, T. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem, 627, 6, 1383-1388 (2001)

ВЛИЯНИЕ СОЛЕВОГО ФОНА НА РАЗМЕР СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОНИТРАТОВ ГАДОЛИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ЗНАЧЕНИИ PH

Гордеев Е.В.*, Машковцев М.А., Косых А.С., Буйначев С.В., Бакшеев Е.О.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: egorgordeev1998@mail.ru

INFLUENCE OF THE SALT BACKGROUND ON THE PROPERTIES OF LAYERED GADOLINIUM HYDROXONITRATES, OBTAINED BY THE PRECIPITATION METHOD AT A CONSTANT VALUE OF PH

Gordeev E.V.*, Mashkovcev M.A., Kosykh A.S., Buynachev S.V., Baksheev E.O.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The work shows that the salt background has a significant effect on the process of precipitation of gadolinium hydroxonitrate: at a salt concentration below 5 M, the formation of particles occurs in a layer-by-layer buildup mode; at a concentration above 5 M, layered build-up does not occur. The properties of gadolinium hydroxonitrate particles are also largely determined by the nature and concentration of the salt background.

Соединения редкоземельных элементов обладают уникальными функциональными свойствами: электрическими, магнитными и оптическими. Разработка технологии получения функциональных наноразмерных плёнок на основе

соединений РЗЭ является важной технической задачей. Слоистые гидроксокомплексы являются одним из перспективных прекурсоров для получения соединений в наноразмерном состоянии.

Цель работы: изучение влияния солевого фона на свойства слоистых гидроксонитратов гадолиния, полученных методом осаждения при постоянном значении pH.

Осаждение проводили путем одновременного сливания раствора нитрата гадолиния и раствора осадителя в общий реакционный объем при постоянном значении pH и различных концентрациях солевого фона (0,3; 1; 3 и 5 М). В качестве осадителей использовали водные растворы NH_3 или $NaOH$ с концентрацией 5 М, солевой фон регулировали за счет добавки NH_4NO_3 или $NaNO_3$ соответственно. После осаждения образцы гидроксонитратов гадолиния отделяли от маточного раствора путем фильтрации, последовательно подвергали сушке при 120 °С в течение 4-х часов и обжигу при 600 °С в течении 2-х часов. В процессе осаждения, а также после сушки и обжига проводили определение размера и морфологии частиц при помощи методов лазерной дифракции и оптической микроскопии соответственно.

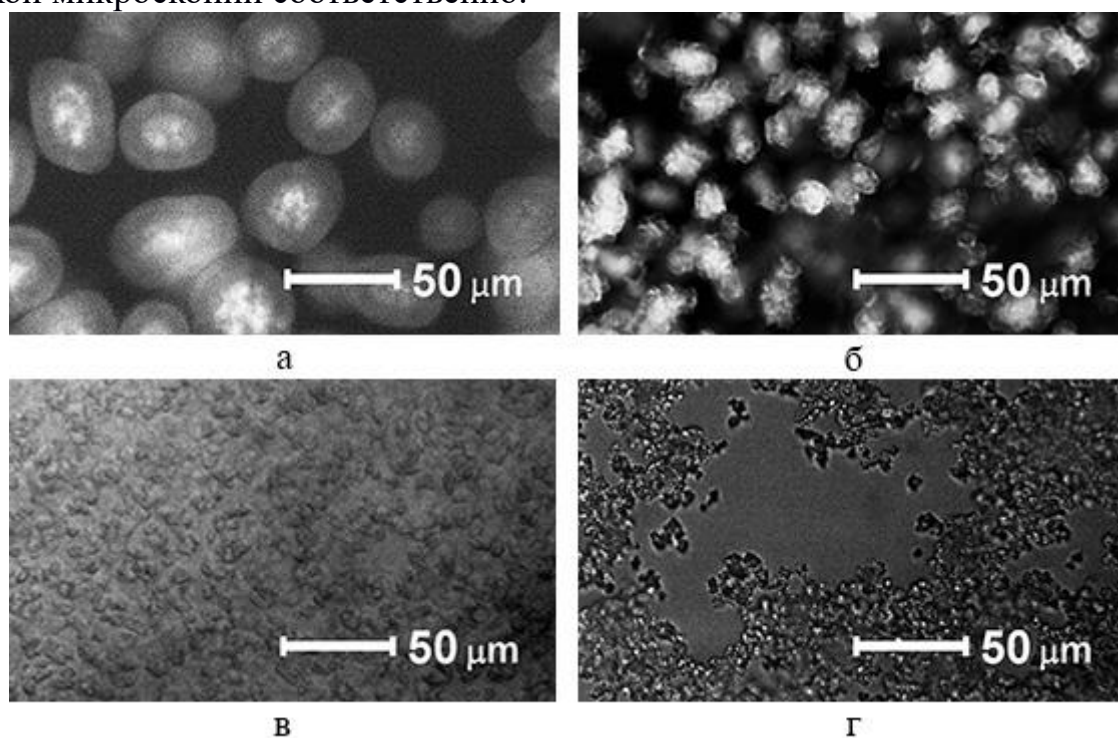


Рис. 1. Изображения гидроксонитратов гадолиния, полученные при помощи оптического микроскопа:

- а) осадитель – NH_3 , $C_{NH_4NO_3} = 0,3$ М; б) осадитель – $NaOH$, $C_{NaNO_3} = 0,3$ М;
в) осадитель – NH_3 , $C_{NH_4NO_3} = 5$ М; г) осадитель – $NaOH$, $C_{NaNO_3} = 5$ М.

Обнаружено, что в процессе осаждения NH_3 при концентрации NH_4NO_3 в реакционном объеме на уровне от 0,3 до 3 М размер частиц увеличивается в среднем от 24 до 45 мкм, при этом образуются сфероподобные частицы, кото-

рые не слипаются во время сушки и обжига. В процессе осаждения при концентрации NH_4NO_3 в реакционном объеме равной 5 М размер частиц остается постоянным, порядка 8 мкм, в процессе сушки эти частицы образуют крупные агрегаты осколочной формы.

При использовании в качестве осадителя $NaOH$ наблюдаются схожие закономерности: в диапазоне концентраций $NaNO_3$ от 0,3 до 1 М в процессе осаждения размер частиц растет от 18 до 24 мкм, при концентрации $NaNO_3$ равной 5 М в течении всего процесса осаждения частицы имеют постоянный размер на уровне 7 мкм. При сушке все образцы, полученные при использовании $NaOH$, образуют крупные агрегаты осколочной формы. Наблюдаемые зависимости были объяснены при использовании концепции электрокинетической стабилизации лиофильных систем и на основе различия буферных свойств ионов солевого фона.

ВЛИЯНИЕ pH НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ ГИДРОКСОНИТРАТОВ ГАДОЛИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ

Гордеев Е.В.^{*}, Машковцев М.А., Косых А.С., Иванов А.В.,
Дюрягин В.В., Захарова В.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: egorgordeev1998@mail.ru

INFLUENCE OF pH ON THE STRUCTURING OF LAYERED GADOLINIUM HYDROXONITRATES

Gordeev E.V.^{*}, Mashkovcev M.A., Kosykh A.S., Ivanov A.V.,
Diuriagin V.V., Zakharova V.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

A study of the effect of pH on the formation process of gadolinium hydroxonitrate was made. As a result, it was found that precipitation at a constant pH in the range from 7,6 to 9,2 results in structured particles. While precipitation at higher or lower pH values results in the formation of gelatinous sediments.

Изучение процесса нуклеации является важной областью прикладных научных исследований, так как этот процесс широко используется для формирования обширного класса функциональных материалов с различными свойствами: структурой, морфологией, удельной поверхностью и пористостью. Целью работы являлось изучение влияния pH на структурирование гидроксонитратов гадолиния в процессе осаждения.

Осаждение проводили путем одновременного сливания раствора нитрата гадолиния и раствора осадителя в реактор. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака с концентрацией 5М. Равновесное значения рН в объёме реактора поддерживали постоянным за счёт регулирования скорости подачи осадителя. Осаждение проводили при рН в диапазоне от 7,2 до 9,8 (шаг 0,2). Длительность осаждения гидроксонитрата гадолиния составляла 200 минут. Размер и морфологию частиц определяли при помощи методов лазерной дифракции и оптической микроскопии.

Обнаружено, что при значениях рН в диапазоне от 7,6 до 9,2 в процессе осаждения гидроксонитрат гадолиния структурируется в крупные агрегаты, при выходе из этого диапазона в процессе осаждения происходит формирования геля. Стоит отметить, что в центре этого диапазона (8-8,4) частицы в конце осаждения имеют наибольший размер и сфероидальную форму, в то время, как при значениях рН 7,6; 7,8; 8,6; 8,8; 9 и 9,2 частички имеют меньший размер и глобулярную форму.

В процессе осаждения при равновесных значениях рН менее 7,6 гидроксонитрат гадолиния осаждается не полностью, зародыши образуются преимущественно в зоне повышенного рН в месте падения капли осадителя. После этого зародыши переходят в зону равновесного рН, где происходит специфическая адсорбция положительно заряженных форм гадолиния, что приводит в результате к формированию положительно заряженного геля. При равновесных значениях рН больше 9,2 зародыши образуются преимущественно в зоне падения капли раствора нитрата гадолиния в условиях избытка OH^- ионов, что обуславливает их специфическую адсорбцию и приводит к формированию отрицательно заряженного геля. При равновесных значениях рН в диапазоне от 8 до 8,4 зародыши образуются преимущественно в зоне падения капли раствора нитрата гадолиния в условиях отсутствия специфической адсорбции.

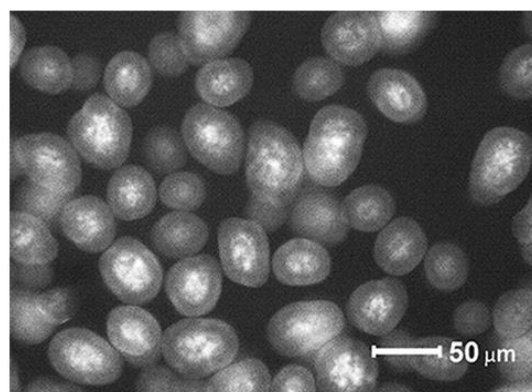
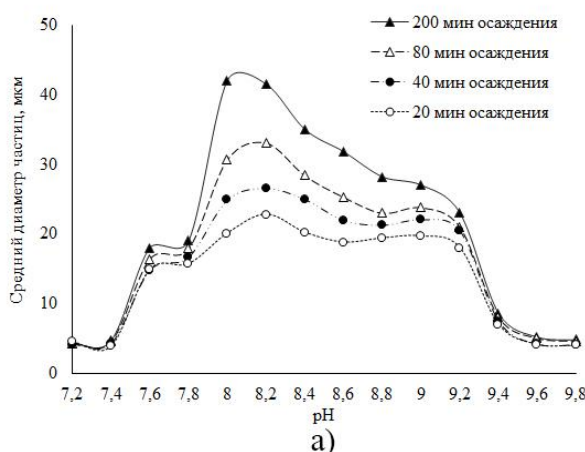


Рис. 1. а) Зависимость среднего диаметра частиц от рН во время осаждения
б) Изображение частиц образца, осажденного при рН=8 (оптическая микроскопия).

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА(III) В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Полуэктова И.А.*, Мальцева Ю.С.*, Волкович В.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: irinkapoluektova@yandex.ru

Juliya10Lenx@mail.ru

ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF PRASEODIMIUM(III) IONS IN ALKALI CHLORIDE MELTS

Poluektova I.A.*, Maltseva Yu.S.*, Volkovich V.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electronic absorption spectra of Pr(III) ions were recorded in fused alkali chlorides. To assess the effect of temperature and solvent melt cations on the spectra the measurements were performed between 350 and 850 °C in the melts based on individual alkali metal chlorides (LiCl, NaCl, KCl and CsCl) and several mixtures (LiCl–KCl, NaCl–CsCl and LiCl–KCl–CsCl eutectics and NaCl–KCl equimolar mixture).

Хлоридные расплавы рассматриваются в качестве перспективных рабочих сред для организации технологических процессов с участием редкоземельных элементов (РЗЭ), включая электролитическое получение редкоземельных металлов и их сплавов. Кроме того, солевые расплавы используются в пироэлектрохимических технологиях переработки отработавшего ядерного топлива. Празеодим является одним из редкоземельных продуктов деления, образующимся с высоким выходом (до 1400 г/т при выгорании 40 ГВт·сут/т U). Для оптимизации технологических процессов необходима всесторонняя и достоверная информация о поведении и ионно-координационном состоянии празеодима в хлоридных расплавах. В настоящей работе празеодимсодержащие хлоридные расплавы были исследованы с использованием метода высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения, целью являлось установление влияния температуры и катионного состава соли-растворителя на ионно-координационное состояние празеодима(III). Регистрацию спектров проводили в расплавах на основе LiCl, NaCl, KCl, CsCl, эвтектических смесей LiCl–KCl, LiCl–KCl–CsCl и NaCl–CsCl и эквимольной смеси NaCl–KCl при температурах до 850 °C. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали в интервале 200–1100 нм. Концентрацию празеодима в расплаве определяли по результатам химического анализа проб электролитов, отобранных после записи ЭСП; полученные данные использовали для расчёта коэффициентов экстинкции ионов празеодима.

Празеодин(III) имеет $4f^2$ -электронную конфигурацию, основное электронное состояние 3H_4 . В ЭСП присутствует характерная группа из трех полос в области 450–500 нм, отвечающих разрешенным по спину переходам из основного состояния 3H_4 на уровни 3P_2 , 3P_1 и 3P_0 (в порядке увеличения длины волны). Ожидаемый в этой же области спинзапрещенный переход $^3H_4 \rightarrow ^1I_6$ является малоинтенсивным и в явном виде в экспериментальном спектре не проявляется. Кроме того, в ЭСП присутствуют менее интенсивные полосы поглощения около 600 и 950–1000 нм, обусловленные электронными переходами $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ и $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ соответственно. Сверхчувствительные переходы в ЭСП ионов PrCl_6^{3-} отсутствуют.

Температура не оказывает заметного влияния на профиль спектральных кривых, рис. 1. С уменьшением радиуса внешнесферных катионов (увеличением ионного момента) коэффициенты экстинкции возрастают.

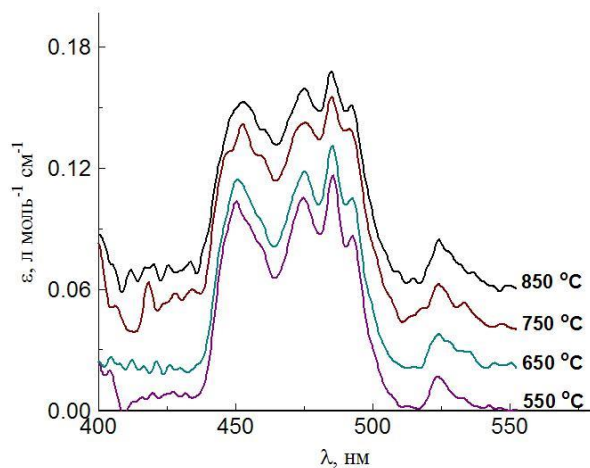


Рис. 1. Влияние температуры на ЭСП ионов Pr(III) в расплаве эвтектической смеси NaCl-CsCl

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛОВЫХ ШЛАМОВ

Старик А.Д., Хотянович О.Е.*

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь

*E-mail: okhotyanovich@rambler.ru

DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CHEMICAL ADDITIVES ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CHALKY SUSPENSION

Starik A.D., Khotyanovich O.E.*

Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus

The present work is devoted to the development of chemical additives from raw materials of the Republic of Belarus and to the study of their influence on the rheological, structural, mechanical and technological properties of chalk suspension.

Производство строительной извести в Республике Беларусь характеризуется высокими показателями теплотрат, достигающими 305-315 к.у.т. на тонну продукта. Это связано с особенностью сырьевой базы – высокой влажностью мела, что вызвало необходимость производства извести преимущественно по мокрому способу.

Одним из способов экономии энергетических ресурсов (не требующих серьезных капитальных вложений) при производстве извести по мокрому способу является использование химических добавок – разжижителей, что позволяет снизить влажность мелового шлама.

В Республике Беларусь в настоящее время для снижения влажности сырьевых шламов наиболее часто используют лигносульфонаты технические – отходы, образующиеся при переработке древесины, однако их свойства являются нестабильными, а эффективность невысокой [1].

В связи с этим настоящая работа посвящена разработке химических добавок из отечественных сырьевых материалов и исследованию их влияния на реологические, структурно-механические и технологические свойства мелового шлама.

Для исследований использовался мел месторождения «Колядичи» (Гродненская обл., Беларусь) следующего состава, мас. %: CaCO_3 – 91,2; MgCO_3 – 5,1; примеси – 3,7.

Текучесть мелового шлама определяли с помощью прибора МХТИ ТН-2 [2].

Влажность сырьевого шлама W , % рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot 100$$

где m_1 – масса воды, г; m_2 – масса мела, г.

На первом этапе работы исследовалось влияние разжижителей на основе низкомолекулярных органических кислот (трикарбоновой, фосфоновой, акриловой) и их солей на изменение влажности мелового шлама при сохранении его текучести в пределах 43-47 мм по прибору МХТИ ТН-2. Для сравнения использовались контрольные образцы меловых шламов без разжижителей и с добавлением лигносульфонатов технических.

Установлено, что, адсорбируясь на поверхности частиц мела, все из приведенных химических добавок способствуют увеличению подвижности шлама из-за высвобождения иммобилизованной воды [3]. Минимальная влажность достигается 31,5% при введении 1% натриевой соли трикарбоновой кислоты. Такое же количество лигносульфонатов технических позволяет снизить влажность до 34,5%. Влажность контрольного образца (без добавки) составила 39%.

Следующим этапом работы явилось изучение времени хранения шлама на его растекаемость, поскольку для достижения полной его гомогенизации по физико-химическим параметрам часто предусматривается длительный процесс перемешивания. Вода добавлялась в таких количествах, чтобы растекаемость оставалась постоянной (45-47 мм).

В результате выполненных исследований установлено, что натриевые соли трикарбоновой и фосфоновой кислот при их содержании 0,1-0,5% в шламе позволяют сохранить его текучесть в течение 4 часов, остальные добавки в таких же количествах приводили к загустеванию в течении первого часа. Это согласуется с литературными данными [4].

В результате выполненных исследований установлено, что введение в состав мелового шлама оптимального количества химической добавки, на основе натриевой соли трикарбоновой кислоты, достигается снижение влажности шлама на 3-7% при сохранении его текучести. Кроме того, химическая добавка позволяет сохранить низкую вязкость мелового шлама в течении 4 часов.

1. Богомоллов С.А., Сапотницкий С.А., Соколов О.М., Переработка сульфатного и сульфитного щелоков, Лесная промышленность (1989).
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Практикум по химической технологии вяжущих материалов, Высшая школа (1973).
3. Назарова В.В., Кудеярова Н.П., Шиманская М.С., Строительные материалы, 9, 39 (2011).
4. Шахова Л.Д. и др., Цемент и его применение, 11, 90 (2012).

СТЕКЛА РАДИОЗАЩИТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Дяденко М.В.^{*}, Маскевич В.В.

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь

*E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

ELECTROMAGNETIC SHIELDING GLASS

Dyadenko M.V.^{*}, Maskevich V.V.

Belorussian State Technological University, Republic of Belarus

Results of the development of electromagnetic shielding glass compositions for protection against electromagnetic radiation are given in this work.

Радиозащитными называют стекла, предназначенные для защиты от электромагнитного излучения сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона путем его отражения или поглощения.

Взаимодействие стекол с электромагнитным полем предопределяет комплекс особых требований к ним: требуемое значение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, определенная величина поглощения и отражения электромагнитного излучения радиочастотного диапазона и наличие электропроводности.

Излучение, особенно сверхвысокочастотное, является вредным производственным фактором, приводящим к различным заболеваниям. Для защиты от воздействия сверхвысокочастотного излучения используют средства, основанные на принципе отражения электромагнитных волн с использованием экранов, сеток, но они не позволяют полностью решить проблему защиты от СВЧ-излучения. В связи с этим приобретает актуальность проблема разработки качественно новых эффективных методов и средств защиты от СВЧ-излучения.

Основой для синтеза опытных стекол выбрана система $RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ (где $RO - CaO, BaO, ZnO$), содержание оксидов группы RO фиксировалось постоянным и составляло 20 мас. %.

Синтез опытных стекол осуществлялся в фарфоровых тиглях в газовой пламенной печи периодического действия при температуре 1500 ± 20 °С.

Для определения кристаллизационной способности опытных стекол была проведена их градиентная термообработка, по результатам которой установлено, что устойчивость стеклообразного состояния снижается с уменьшением количества SiO_2 с 45 до 25 мас. %.

Знание плотности стекол позволяет оценить массу готового изделия, а с другой стороны, степень постоянства плотности и химического состава стекол характеризует однородность стекла. Определение плотности опытных стекол осуществляли методом гидростатического взвешивания. Минимальными пока-

зателями плотности характеризуются стекла с постоянным содержанием Al_2O_3 , равным 20 %.

Энергия электромагнитной волны при ее распространении в веществе частично преобразуется в электрическую и тепловую. В связи с этим, радиозащитный материал должен быть полупроводником и иметь термостойкость не ниже 150 °С.

Величина термостойкости опытных стекол изменяется от 200 до 230 °С. Минимальной термостойкостью обладают стекла, включающие 10 % Al_2O_3 и 40–45 % SiO_2 .

Электрофизические свойства опытных стекол оценивались волноводным методом. Определено оптимальное соотношение модификаторов и стеклообразователей, что позволяет синтезировать стекла с максимальной величиной ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона и максимальной величиной коэффициента стоячей волны (КСВ), отвечающего за отражающую способность данного типа электромагнитного излучения.

Таким образом, проведенные исследования системы $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ позволили определить область составов стекол, которые могут быть использованы как радиозащитные.

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ВОЗДУХА, ПОДАВАЕМОГО НА ПЕРЕМЕШИВАНИЕ ПРИ ОСАЖДЕНИИ, НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ И НАСЫПНУЮ ПЛОТНОСТЬ КОНЦЕНТРАТА УРАНА

Наливайко К.А.^{*}, Титова С.М., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: kssuha95@mail.ru

THE INFLUENCE OF FLOW OF AIR SUPPLIED ON MIXING DURING PRECIPITATION, ON GRANULOMETRIC COMPOSITION AND FLUID DENSITY OF URANIUM CONCENTRATE

Nalivayko K.A.^{*}, Titova S.M., Smirnov A.L., Rychkov V.N.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The influence of the flow rate of air fed into the stirring reaction pulp on the particle size and bulk density of the uranium concentrate was investigated. The largest values of the average particle diameter and the bulk density after shaking for the pH value of the precipitation 7,0 were obtained with the stirring of the reaction pulp at an air feed rate of 10 L/min, and for a pH of 6,7 at an air feed rate of 15 L/min.

Концентрат природного урана является конечным продуктом уранодобывающих заводов. К готовой продукции предъявляются строгие требования по содержанию примесей. К тому же предпочтительно получить концентрат с высокой насыпной плотностью для сокращения транспортных затрат на перевозку готовой продукции.

Известно, что насыпная плотность порошков во многом определяется гранулометрическим составом. Существует возможность регулирования размеров частиц концентратов посредством изменения технологических параметров процесса осаждения.

В данной работе рассмотрено влияние на размер частиц и насыпную плотность утряски расхода воздуха, подаваемого на перемешивание реакционной пульпы.

Исходный раствор для осаждения был получен при десорбции урана раствором нитрата аммония, подкисленного серной кислотой, из фазы насыщенного анионита. Концентрация урана в исходном десорбате составила $17,585 \text{ г/дм}^3$, содержание серной кислоты – $15,5 \text{ г/дм}^3$, нитрат-ионов – 55 г/дм^3 .

Осаждение химконцентрата вели водными растворами аммиака при pH 6,7 и 7,0; расход воздуха, подаваемого на перемешивание, варьировали в диапазоне от $0,5 \text{ дм}^3/\text{мин}$ до $25 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Температура процесса составила $45 - 50^\circ\text{C}$. Далее суспензию фильтровали, отмывали от маточника, сушили при температуре 120°C в течение 24 часов. Полученные образцы концентрата направляли на анализ гранулометрического состава и определение насыпной плотности утряски, значения которых сведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры образцов урановых концентратов

| Расход воздуха, $\text{дм}^3/\text{мин}$ | Средний диаметр частиц суспензии, мкм | Средний диаметр частиц сухих концентратов, мкм | Плотность после утряски сухих концентратов, кг/м^3 |
|--|---------------------------------------|--|---|
| pH=6,7 | | | |
| 0,5 | 10,07 | 9,10 | 798 |
| 2 | 12,73 | 10,97 | 984 |
| 4 | 10,27 | 11,63 | 1132 |
| 8 | 8,70 | 6,43 | 1062 |
| 10 | 9,00 | 7,23 | 979 |
| 15 | 9,67 | 9,77 | 1382 |
| 25 | 7,27 | 6,60 | 1081 |
| pH=7,0 | | | |
| 0,5 | 5,57 | 12,20 | 727 |
| 4 | 8,03 | 6,97 | 919 |
| 8 | 7,67 | 6,67 | 953 |
| 10 | 11,43 | 11,40 | 1291 |
| 20 | 7,87 | 7,43 | 956 |

Концентраты с наибольшими значениями среднего диаметра частиц и плотности после утряски для значения рН осаждения 6,7 получены при перемешивании реакционной пульпы со скоростью подачи воздуха 15 дм³/мин, а для значения рН=7,0 при скорости подачи воздуха 10 дм³/мин.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО СВОЙСТВА

Гурьянова А.А., Осолихина А.Ю., Берескина П.А., Машковцев М.А.

Уральский Федеральный Университет имени Первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: 79506330744@yandex.ru

STUDY OF THE EFFECT OF THE DEPOSITION CONDITIONS OF ALUMINUM HYDROXIDE ON ITS PROPERTIES

Gurianova A.A., Osolikhina A.Y., Bereskina P.A., Mashkovtsev M.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The influence of the aluminium hydroxide synthesis pH on technological properties: suspension clarification degree, sedimentation rate and filtration coefficient was investigated. It is established that maximum characteristic values are for the samples precipitated at pH 5.5 or 6.

Гидроксид алюминия используется как сырье для получения оксида, производства адсорбентов, катализаторов. [1, 2]. Свойства конечного продукта зависят от исходного прекурсора. Цель работы – исследовать влияние рН осаждения на свойства гидроксида алюминия.

Постоянное значение рН в процессе осаждения поддерживали введением в реактор раствора нитрата алюминия (1М) с постоянной скоростью и 10% масс. раствора аммиака, который дозировался в случае снижения рН с помощью переключателя релейного типа. Погрешность измерения электрода $\pm 0,1$ единиц рН. Осаждение проводили при комнатной температуре ($22 \pm 3^\circ\text{C}$). Образцы получали при различных рН: 5; 5,5; 6; 6,5; 7 (далее Al-5, Al-5,5; Al-6; Al-6,5; Al-7 соответственно).

Сравнение образцов проводили следующим параметрам: степень осветления суспензии (отношение доли маточного раствора над осадком к общему объему суспензии), скорость седиментации, коэффициент фильтрации (по стандартной методике, описанной в [3]), средний размер частиц во время осаждения, потеря массы при ТГА, а также морфология частиц после сушки.

Размер частиц во время осаждения измеряли с помощью лазерного дифракционного анализатора гранулометрического состава Analysette 22 MicroTec plus фирмы FRITSCH, ТГА выполняли на приборе TGA Mettler Toledo, электронную микроскопию – Zeiss Auriga CrossBeam.

Экспериментально установлено, что образцы Al-5,5 и Al-6 отличаются по своим свойствам от остальных высокой степенью осветления и большой скоростью фильтрации. В процессе осаждения диаметр частиц образцов Al-5,5 и Al-6 увеличивался в размере в 1,5-2 раза, для остальных образцов диаметр оставался практически постоянным. Потеря массы при ТГА у Al-5 составляет 61,02%; Al-6 – 57,48%; Al-7 – 74,05%.

При термической обработке диаметр частиц образцов Al-5,5 и Al-6 изменился слабо и остался на уровне 10 и 12 мкм соответственно, а у остальных значительно вырос от 7 мкм в суспензии до 40 мкм после сушки и обжига. Морфология частиц также заметно отличается: для Al-5,5 и Al-6 характерны агрегаты округлой формы, состоящие из мелких частиц порядка 4 нм, а частички остальных образцов представляют из себя более плотные агрегаты осколочной формы, образовавшиеся при помоле (рисунок 1).

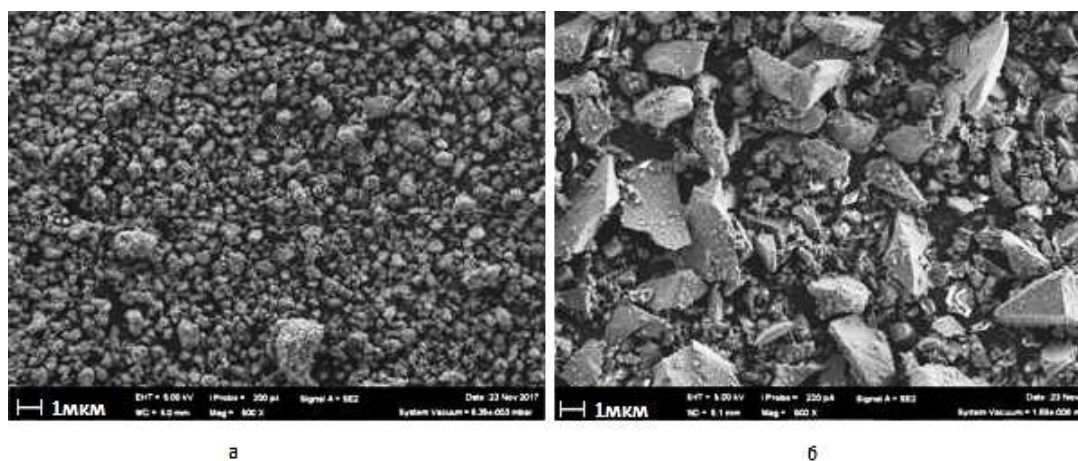


Рис. 1. Фото гидроксида: а) Al-5 б) Al-7

1. В.Е. Yoldas, Alumina sol preparation from alkoxides, Ceram. Bull. 54: 289 – 290. (1975)
2. М.С. Roco, Nanoparticles and nanotechnology research, J. Nanopart. Res. 1: 1 – 6 (1999)
3. Петина А.П., Левинтер М.Е. Влияние условий осаждения на фильтруемость гидроокиси алюминия. – Хим. промышленность, №9 (1975)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ГИДРОЛИЗНОЙ КИСЛОТЫ НА ТВЭКС

Селянина Т.В.^{*}, Титова С.М., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: tani24061@gmail.com

THE EXTRACTION OF SCANDIUM FROM HYDROLYSIS ACID BY EXTRACTION CHROMATOGRAPHY RESINS

Selyanina T.V.^{*}, Titova S.M., Kirillov E.V., Smirnov A.L.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The paper presents a study of the process of scandium extraction from hydrolysis acid by solid extractants. According to the results of the experiment in static conditions, the capacity values of various extraction chromatography resins by scandium and impurities were calculated. The selection of extraction chromatography resins for the effective extraction of scandium from this type of raw materials was performed.

Получение чистых соединений скандия – сложная задача, так как скандий не образует месторождений собственных руд и извлекается из комплексного сырья.

Промышленные растворы отходов производств содержат значительное количество скандия, который представляет большой интерес для аэрокосмической техники, в атомной энергетике, медицине, в радиоэлектронной промышленности.

Гидролизная кислота – перспективное скандийсодержащее сырье, являющееся отходом титанового производства. Содержание скандия в гидролизной кислоте составляет до 30 мг/см³ на фоне макроконцентраций железа, алюминия и титана; в соизмеримых количествах со скандием в зависимости от сырья присутствуют трудноотделимые примеси тория, циркония и ряд других [1].

Разработка технологии извлечения скандия из вторичного сырья на данный момент является актуальной из-за высокой потребности и цены скандия. Основные методы отделения скандия от примесей: осаждение, конденсация и сублимация, ионный обмен, экстракция.

Цель работы заключалась в исследовании возможности экстракционного извлечения скандия из растворов гидролизной кислоты посредством ТВЭКС, характеристики которых представлены в таблице 1.

Навески твердых экстрагентов в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт с гидролизной кислотой при фазовом соотношении Т:Ж = 1:10. Эксперимент вели при постоянном перемешивании на лабораторном шейкере в течение 24 часов. Фазы затем разделяли, отбирали пробы рафинатов, направляли на количественный элементный анализ методом ICP-MS и ICP-OES, рассчитывали

емкость ТВЭКС по скандию и основным примесям. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения емкости исследуемых ТВЭКС

| Марка ТВЭКС | Экстрагент | Емкость, мг/см ³ | | | | | |
|--------------------|-------------|-----------------------------|-------|--------|-------|-------|--------|
| | | Al | Sc | Fe | Zr | Th | Ti |
| MND 40 T | ТОДГА | 0,001 | 0,115 | 50,857 | 0,234 | 0,022 | 28,019 |
| Resin # 4 | 30 % Д2ЭГФК | 1,151 | 0,077 | 8,653 | 0,073 | 0,002 | 8,150 |
| D2ЕРНА #13 | 40 % Д2ЭГФК | 1,096 | 0,089 | 12,662 | 0,096 | 0,001 | 1,688 |
| САСКГ-1 | 20 % Д2ЭГФК | 1,138 | 0,018 | 10,690 | 0,031 | 0,002 | 0,464 |
| MN202-2 | 33 % ДГА | 1,161 | 0,003 | 8,158 | 0,012 | 0,001 | 1,357 |
| ТВЭКС-Д2ЭГФК 11 Ак | 40 % Д2ЭГФК | 1,126 | 0,097 | 13,075 | 0,097 | 0,001 | 2,699 |

Согласно полученным данным, максимальным значением емкости по скандию обладает твердый экстрагент марки MND 40 T. ТВЭКС данной марки является перспективным для извлечения скандия из гидролизной кислоты, однако, высокие значения емкости по таким примесям, как железо и титан, требуют разработки технологии очистки. Также ТВЭКС MND 40 T можно эффективно использовать для частичного отделения скандия от алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 26.09.2017 г. № 14.575.21.0137 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57517X0137), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

1. Комиссарова Л. Н., Неорганическая и аналитическая химия скандия., Эдиториал УРСС (2006).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Харапудько Ю.В.*, Вишневская О.В., Гаврилов М.Д., Карноухов А.Е.,
Самигуллина К.Р, Кашапова А.Р, Вознесенский Э.Ф.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия

*E-mail: harapudko2010@yandex.ru

RESEARCH OF STRUCTURE OF POROUS POLYETHYLENE FILMS BASED ON A MINERAL FILLER

Kharapudko Y.V.* , Vishnevskaya O.V., Gavrilov M.D., Karnoukhov A.E.,
Samigullina K.R, Kashapova A.R, Voznesensky E.F.

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

In the paper, polymer polyethylene films with a mineral filler CaCO_3 were studied by gas dynamic porosimetry.

Полимерные пленки с минеральным наполнителем с развитой пористой структурой являются перспективным материалом широкого спектра применения (покрывной материал для хранения сельскохозяйственной продукции, защитной одежды, строительных мембран и средств личной гигиены и др.).

Экспериментально исследована структура пористых полиэтиленовых пленок. В качестве объектов исследования использовались ПЭ пленки производства группы компаний «Данафлекс». (г. Казань.) Наполнение материала CaCO_3 не превышает 70% по массе. Для исследования эллипсоидных микрополостей был использован порометр капиллярного потока POROLUX™ 100 [1,2]. Результаты исследования ПЭ пленки с минеральным наполнителем методом газодинамической порометрии представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Диаметры маленькой, средней и большой пор исследуемых образцов

| Наименование образца | Диаметр, мкм | | |
|----------------------|--------------|--------------|----------------|
| | Большая пора | Средняя пора | Маленькая пора |
| Образец 1 | 2,932 | – | – |
| Образец 2 | 2,786 | 0,452 | 0,095 |
| Образец 3 | 1,607 | 0,243 | 0,166 |
| Образец 4 | 1,708 | 0,158 | 0,079 |

Размер пор образца 1 составил менее 18 нм и не вошел в область исследования газожидкостного порометра POROLUX 100.

Образец 2 характеризовался наличием большого количества пор диаметром 0,08-0,14 мкм. Средний размер пор образца колеблется в диапазоне 0,08-1,25 мкм.

Поры образца 3 имеют широкий разброс средних значений диаметра 0,09-0,95 мкм. Основной пик на 0,19 мкм свидетельствует о большом количестве пор с таким диаметром.

Образец 4 имеет достаточно упорядоченное распределение пор и имеет два основных пика диаметрами: 0,079 мкм и 0,087 мкм, причем последний имеет более выраженный характер (55% потока). Изменение распределения пор (по сравнению с образцом 3) связано с изменением параметров экструзии.

Таким образом, показана применимость метода газожидкостной порометрии для исследования структуры пористых полимерных пленок с минеральным наполнителем. Исследуемые образцы ПЭ пленок с минеральным наполнителем характеризуются большим разбросом размеров пор в диапазоне 0,07-3 мкм, что, вероятно, связано с особенностями изготовления пленок и составом минерального наполнителя.

1. Абдуллин И.Ш., Нефедьев Е.С., Ибрагимов Р.Г., Вишневская О.В., Вишневский В.В., Осипов Н.В., Ахметшина Л.Р. Характеристика распределения пор по размерам в тканях с мембранным покрытием газодинамическим методом. Вестник Казанского технологического университета. 12, 45-48 (2014)
2. Ибрагимов Р.Г., Вознесенский Э.Ф., Нефедьев Е.С., Вишневская О.В., Хайруллин А.К. Исследование структуры модифицированных в плазме беспористых мембранных покрытий текстильных материалов/ Вестник технологического университета, 16, 57-60 (2017)

PREPARATION OF SILICON SUBSTRATES FOR TECHNOLOGICAL PROCESSES

Abdulhalikova K.K.

Kazan National Research Technical University named after AN Tupolev KAI,
Kazan, Russia

E-mail: abdulhalikova.karina@yandex.ru

The development of nanoelectronics imposes special demands on the state of the surface, namely, the degree of purification. The number of elements on the substrate increases, and their size decreases, mechanical contamination (particles) of small dimensions negatively affect devices based on silicon substrates. Thus, it is possible to distinguish the fundamental problem of micro- and nanoelectronic, such as the preliminary purification and passivation of the silicon substrate.

Below pure surface we mean a surface cleaned of natural oxide, adsorbed water layers and hydroxyl groups in cracks and substrate defects, bonded by a chemical bond [1]. The urgency of problem is that the pre-cleaned silicon substrates quickly oxidize and contain monomolecular layer of water [2-3].

Dry and liquid cleaning methods are applied. Disadvantages of "dry" cleaning methods is damages and additional negative charge on the surface of silicon substrates. "Dry" cleaning methods are not suitable for removing all contaminants on the surface of silicon substrates. Among the "liquid" cleaning methods the most common is chemical treatment in RCA solutions. The disadvantages of using RCA solutions are a large number of stages of chemical washing, the rapid oxidation of the surface of the purified substrate and the presence of a monomolecular layer of water on the surface of the silicon substrate.

In our technology, the preparation of a clean and chemical stable surface of the silicon substrate, with no hydroxyl groups, is achieved due to the use of a combination of chemical etching of the surface of the silicon substrate and subsequent washing of the surface of the silicon substrate in isopropyl alcohol. The proposed combination provides removal of the natural oxide film, fluoride ions and hydroxyl group on the surface of the silicon substrate. For passivation, a rosin film is applied to the surface of the silicon substrate, which protects the surface of the silicon substrate from oxidation. Passivation is due to the fact that rosin does not react with silicon and forms a dense film that prevents the penetration of air atoms onto the surface of silicon.

1. Sleptsov, V.V. Investigation of the preliminary cleaning, polishing and protective passivation of silicon wafers / V.V. Sleptsov, I.V. Simakina, V. M. Elinson, G.F.Ivanovsky // Vacuum Technology and Technology / SPb: Regional Public Organization of St. Petersburg "Scientific and Technical University Vacuum Society" .1992.T.2.№4.S.73- 74.
2. Stepanenko I.P. Fundamentals of Microelectronics: Proc. A manual for high schools. // M: Laboratory of Basic Knowledge, 2001.C.25-33.
3. Abdulkhalikova, K.K. Perspective technology of microwave substrates used in high-performance computing / K.K. Abdulkhalikova, F.Kh. Vakhitov, DI Kuznetsov // Perspective information technologies (PIT 2017): Proceedings of the International Scientific and Technical Conference / ed. S.A. Prokhorov. / Samara: Publishing House of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2017. P. 441-443.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИЗ СБРОСНЫХ ВОД ХРОМОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Пастухов А.М., Черный М.Л., Скрипченко С.Ю.*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: uran233@mail.ru

EXTRACTION OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM WASTEWATER OF CHROMIUM PRODUCTION PLANT

Pastukhov A.M., Cherni V.L., Skripchenko S.Yu.*

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The sorption treatment of chromium-containing wastewaters was carried out with anionite Purolite A500/4994 at different pH level. The pH 7.0 was found as optimal for Cr(VI) recovery from wastewater. It allows to decrease Cr(VI) concentration to the limits established by the legislation of the Russian Federation (≤ 0.02 mg/L). The efficiency of suggested method of hexavalent chromium extraction from wastewater was confirmed by the pilot scale tests.

В настоящее время производство хромовых соединений сопряжено с образованием большого количества крайне опасных отходов, что обусловлено содержанием в них хрома в шестивалентном состоянии. Максимальное разрешенное содержание Cr(VI) в сточных водах в большинстве стран составляет 0,05 мг/л, в России – 0,02 мг/л. Поэтому для предотвращения попадания Cr(VI) в расположенные неподалеку водоемы и реки предприятия вынуждены нести большие затраты по нейтрализации отходов. В первую очередь это касается хромосодержащих растворов.

В данной работе представлены результаты экспериментов по сорбционной очистке хромосодержащих сточных вод с применением анионита Purolite A500/4994. Анионит был протестирован на модельных растворах, а также производственных растворах АО «Русский хром 1915».

В ходе лабораторных работ были определены емкостные характеристики Purolite A500/4994 при pH равном 7-9. Исследования проводили в динамическом режиме. Максимальная обменная емкость данного ионита по хрому наблюдается при pH равном 7 и составляет 58,1 мг/мл. При pH равном 8-9 емкость анионита примерно в два раза ниже (табл. 1), что объясняется формой нахождения хрома в растворе. При pH равном 7 хром сорбируется в виде HCrO_4^- , в то время как в более щелочной среде в виде CrO_4^{2-} . Снижения концентрации Cr(VI) до норм, установленных законодательством РФ ($\leq 0,02$ мг/л), удалось добиться только при pH равном 7, при более высокой щелочности исходного раствора концентрация хрома в маточниках сорбции составляла 0,1-0,2 мг/л, что в 5-10 раз превышает норму.

Таблица 1. ПДОЕ (в мг/мл) Purolite A500/4994 по Cr(VI) при различных условиях

| Содержание Cr(VI), мг/л | pH исходного раствора | | |
|-------------------------|-----------------------|------|------|
| | 7,0 | 8,0 | 9,0 |
| 92,1 | 49,3 | 22,1 | 20,8 |
| 193,6 | 53,5 | 24,7 | 23,7 |
| 401,4 | 55,9 | 27,3 | 25,4 |
| 968,8 | 57,5 | 27,9 | 25,6 |
| 1833,8 | 58,1 | 29,8 | 27,5 |

Для проведения опытно-промышленных испытаний по сорбционному извлечению Cr(VI) из производственных растворов на станции нейтрализации сточных вод АО «Русский хром 1915» была смонтирована установка, состоящая из 4 последовательно соединенных колонн. Объем загрузки анионита в каждую из колонн составил 25 л. Согласно исследованиям, при сорбционной переработки промышленных сточных вод обменная емкость Purolite A500/4994 по хрому составила 56,3 мг/мл и 18,2 мг/мл при pH равном 7,0 и 9,15 соответственно. Кроме того, помимо шестивалентного хрома, за счет ионообменных процессов удалось частично извлечь трехвалентный хром, сульфат-ионы, нитрат-ионы и ионы аммония.

Опытно-промышленные испытания показали, что для достижения норм ПДК процесс сорбционного извлечения шестивалентного хрома из сбросных растворов необходимо вести при pH равном 7. При этом необходим четкий контроль кислотности сточных вод, а процесс корректировки pH необходимо проводить в каскаде реакторов, так как даже незначительное отклонение величины pH не позволяет добиться требуемого извлечения Cr(VI).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ, УРАНА И ТОРИЯ В ТВЭКСЕ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Кочергина Е.В.^{*}, Шибитко А.О., Таукин А.О., Абрамов А.В.,
Буньков Г.М., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: kochergina625@gmail.com

DETERMINATION OF SCANDIUM, THORIUM AND URANIUM IN AN EXTRACTION CHROMATOGRAPHY RESIN BY XRF

Kochergina E.V., Shibitko A.O., Taukin A.O., Abramov A.V.,
Bunkov G.M., Rebrin O.I.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

WDXRF spectrometry was applied to determine the concentration of Sc, Th and U in an extraction chromatography resin. The reference materials (RMs) were produced by analytes sorption from solutions with known concentration. Control of RMs composition was performed by ICP-MS method, analyzing solutions before and after sorption process. The statistical data processing and metrological parameters evaluation were carried out.

В современных условиях развития различных областей науки и техники ведется постоянный поиск новых материалов. К таким материалам относятся скандий, добыча которого усложняется его рассеянием и низким содержанием в земной коре. Эффективным способом добычи скандия является его попутное извлечение из растворов, полученных после скважинного подземного выщелачивания месторождений урана. Данная технология разработана и активно внедряется.

Для отделения скандия от остальных элементов продуктивные растворы отправляются на сорбционный передел. Концентрации Sc, Th и U в растворах до сорбции составляют 0.01–2 мг/л. Очистка с использованием сорбента ТВЭКС и его дальнейшая регенерация позволяют получить концентрат скандия чистотой до 98 мас. %. Информация о химическом составе сорбента позволяет оптимизировать и контролировать процедуру регенерации ТВЭКСа в технологическом цикле.

Определение содержания Sc, U, и Th в сорбенте производилось методом рентгеноспектральной флуоресцентной спектрометрии. Это быстрый высокоточный метод, позволяющий эффективно определять элементы с высоким атомным номером в лёгкой матрице. Количественный химический анализ требует наличия стандартных образцов (СО). Разработка СО осуществлялась путём сорбции аналитов из растворов с заданными концентрациями на сорбенте ТВЭКС. Полноту процесса сорбции контролировали с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Приготовлено пять СО, охва-

тывающих диапазон концентраций: для Sc 0.01–0.70 мас. %, для Th 0.01–0.95 мас. %, для U 0.01–0.12 мас. %. Перед проведением анализа отработанный сорбент подвергался сушке и измельчению.

Методика разрабатывалась на базе волнодисперсионного спектрометра «ARL ADVANT’X 4200W». Подобраны оптимальные условия возбуждения аналитических линий, произведен учет матричных влияний. Оценена неоднородность приготовленных СО, а также погрешность аттестованного значения СО. Определены точности количественного химического анализа Sc, U, и Th разработанной методикой.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОВОЗДУШНОЙ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ПОТОЧНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Абаимов Н.А.^{1*}, Бутаков Е.Б.², Бурдуков А.П.², Рыжков А.Ф.¹

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

²⁾ Институт теплофизики СО РАН им. С.С. Кутателадзе, г. Новосибирск, Россия

*E-mail: nick.sum41@mail.ru

INVESTIGATION OF AIR-STEAM-BLOWN TWO-STAGE ENTRAINED-FLOW MECHANICALLY ACTIVATED COAL GASIFICATION

Abaimov N.A.^{1*}, Butakov E.B.², Burdukov A.P.², Ryzhkov A.F.¹

¹⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

²⁾ Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

The aim of this study is to determine the effect of steam supply to entrained-flow gasifier of advanced fuel - mechanically activated coal on gasifier operation parameters. Experimental and numerical studies of steam-air-blown gasification of mechanically activated coal made it possible to find dependence of syngas composition and heating value on air stoichiometric factor and steam flow rate. Features of controlling mechanisms of mechanically activated coal gasification are specified.

Запасы твёрдого ископаемого топлива значительно превосходят запасы природного газа и нефти, что вынуждает химическую промышленность и энергетику интенсифицировать разработку высокоэффективных и экологически чистых технологий использования твёрдого топлива для производства химических продуктов, тепловой и электрической энергии. Как в химической промышленности, так и в энергетике для повышения эффективности использования твёрдого топлива используют газификаторы, устройства в которых твёрдое топливо конвертируется в синтез-газ в основном состоящий из СО, Н₂, СО₂, Н₂О и N₂. Основной характеристикой эффективности работы газификатора является его химиче-

ский КПД – степень преобразования химической энергии твёрдого топлива в химическую энергию синтез-газа. Экологическая безопасность процесса сжигания синтез-газа во многом определяется соотношением H_2/CO в нём, так как большая химическая активность водорода препятствует образованию оксидов азота [1].

Одними из наиболее эффективных способов повышения хим. КПД газификатора является зонирование процесса (двухступенчатая газификация) [2] и механоактивация газифицируемого угля [3]. Повышения отношения H_2/CO можно добиться подачей в газификатор водяного пара.

Цель исследования – определение влияния подачи пара в двухступенчатый поточный газификатор перспективного вида топлива - механоактивированного угля на основные параметры работы установки.

Экспериментальные исследования паровоздушной газификации механоактивированного угля в поточном газификаторе Института теплофизики СО РАН мощностью 1 МВт с различными режимами работы позволили установить зависимость состава и теплоты сгорания синтез-газа от коэффициента избытка воздуха (0,4-0,9) и расхода водяного пара (0-0,5 кг пара/кг угля) в установке.

В ходе экспериментальных и численных исследований определены особенности действия механизмов управления процессом газификации механоактивированного угля:

1) увеличение расхода пара и коэффициента расхода воздуха приводят к снижению теплоты сгорания. Увеличение расхода пара, снижает температуру, однако механоактивация угля минимизирует замедление реакций газификации.

2) повышение температуры пара приводит к росту теплоты сгорания синтез-газа и отношения H_2/CO вследствие увеличения количества подводимой в газификатор теплоты. При газификации механоактивированного угля, данный эффект более выражен, чем при использовании угля стандартного фракционного состава.

3) перемещение точки подачи пара из первой ступени во вторую приводит к повышению теплоты сгорания синтез-газа и снижению отношения H_2/CO , так как при этом снижается время контакта пара с реагирующей смесью, а значит и уменьшается степень охлаждения системы паром. При газификации механоактивированного угля, повышение теплоты сгорания синтез-газа более интенсивно, а снижение отношения H_2/CO менее существенно, по сравнению с углём стандартного фракционного состава.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-38-50188 (Абаимов Н.А., Бурдуков А.П.).

1. Hasegawa T., *Energies*, 3, 335-449 (2010).
2. Giuffrida A., Romano M.C. et al., *Applied Energy*, 88, 3949-3958 (2011).
3. Чернецкий М.Ю., Бурдуков А.П. и др., *Физика горения и взрыва*, 52, 79-81 (2016).

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СУРЬМЯНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СУРЬМЫ

Бошняк М.В.^{*}, Лобанов В.Г.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: jetix-art@yandex.ru

TECHNOLOGY OF PROCESSING ANTIMONIOUS CONCENTRATES AND SEMI-PRODUCTS WITH PRODUCTION OF METALLIC ANTIMONY

Boshniak M.V.^{*}, Lobanov V.G.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The technology of processing antimony raw materials with obtaining of metal products was investigated. Thermodynamic analysis was performed to determine the optimum reducing agent. On the basis of the studies, the optimal conditions for processing raw materials were identified, accompanied by the maximum extraction of the valuable component.

На сегодняшний день сурьма и огромное количество ее соединений применяются в машиностроении, приборостроении, химической и резиновой промышленности. Кроме того, из-за своих особенных химических свойств сурьма обладает способностью повышать твердость других металлов. Объем производства металлической сурьмы в России составляет около 6500 тонн в год и занимает второе место после Китая. [1]

Для того, чтобы повысить объемы отечественного сурьмяного производства требуется искать и разрабатывать новые месторождения и изучать новые технологии производства такого важного металла из сырья этих месторождений. После добычи сурьмяные руды обогащают различными способами, полученный после обогащения концентрат может содержать до 65 % сурьмы. [2]

В основном, сурьмяные концентраты перерабатывают пирометаллургическими методами, которые обладают огромным числом недостатков, к которым относятся: необходимость в сложных системах очистки газов; низкие показатели извлечения сурьмы и других ценных компонентов из концентрата; получение черновой сурьмы с высоким содержанием примесей, что ведет за собой высокие затраты на рафинирование. [3]

Для разработки новой технологии переработки сурьмяного сырья были проведены исследования по восстановительному выщелачиванию концентрата следующего состава, %: Sb – 58,5; As – 0,361; Bi – 0,006; Cu – 0,007; Pb – 0,196; Se – 0,002; Fe – 6,261; S – 24,885; SiO₂ – 4,562; прочие – 5,22. Целью данных исследований является проведение выщелачивания сурьмяного концентрата в слабом растворе щелочи с добавлением алюминиевого порошка в качестве восстановителя.

Добавление восстановителя позволяет совместить такие технологические операции как выщелачивание и выделение сурьмы из раствора в виде порошка. В ходе исследований изучен принцип действия восстановителя, проведена оценка достоинств и недостатков представленного метода переработки, определены факторы, влияющие на извлечение ценного компонента.

В результате серии экспериментов по восстановительному выщелачиванию было установлено что сильное влияние на извлечение компонента оказывают удельный расход восстановителя и концентрация щелочного раствора. Подобраны условия, позволяющие организовать технологический процесс переработки сурьмяного сырья с максимальным извлечением сурьмы в металл – 94,5 %.

Предполагаются дальнейшие исследования с целью унификации и модернизации данной технологии, которые будут направлены на снижение расхода щелочи при проведении выщелачивания, возвращение в оборот маточных растворов и промывных вод и доработку плавильных шлаков.

1. Никифоров Н.А., Павлюкович Ф.И., Пономарев Ф.И. Закономерности размещения полезных ископаемых. АН СССР. (1961)
2. Чижиков Д.М. Metallurgy тяжелых цветных металлов. Metallurgizdat. (1997)
3. Набойченко С.С., Агеев Н.Г., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Сергеев В.А. Процессы и аппараты цветной металлургии. УрФУ. (2013)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ НИКЕЛЯ В ТОВАРНЫЙ ПРОДУКТ

Бошняк М.В. *, Галимьянов А.Р., Колмачихина О.Б., Лобанов В.Г.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: jetix-art@yandex.ru

RESEARCH OF TECHNOLOGY OF UTILIZATION OF SLIMES OF GALVANIC PRODUCTION WITH EXTRACTION OF NICKEL IN A COMMERCIAL PRODUCT

Boshniak M.V. *, Galimianov A.R., Kolmachikhina O.B., Lobanov V.G.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Galvanic production slimes were studied. The phase and chemical composition is determined. The process of drying and transporting the material and the possibility of its further processing have been studied.

На сегодняшний день большое количество гальванических производств использует никель для нанесения покрытий на разнообразные изделия и детали. Преимуществом таких покрытий считают их высокое сопротивление к коррозии и повышение эксплуатационных характеристик изделия. [1]

На многих гальванических предприятиях существует проблема утилизации гальванических шламов, которые образуются в процессе очистки сточных вод. Как правило, такие шламы состоят из различных гидроксидов, сульфидов и карбонатов тяжелых цветных металлов. [2]

Образующиеся шламы обычно захоранивают на специальных шламохранилищах. Стоит сказать о том, что гидроксиды цветных металлов не растворяются в воде, однако небольшие кислотные дожди могут с легкостью растворить их. Именно по этой причине гальваношламы не должны храниться на открытых площадках. Специализированная документация, которая устанавливает правила для гальванических производств указывает на то, что гальваношламы должны упаковываться в специальные герметичные пакеты и храниться на специальных полигонах, предназначенных для этих целей. [3] Такой способ утилизации шламов является очень затратным, именно поэтому необходимо искать новые пути переработки данного техногенного сырья.

Объектом проведения исследований стали шламы гальванического производства, отобранные на шламохранилище расположенном в центральной части России. Пробы данного материала представляли собой влажную мелкодисперсную смесь шламов, песка и гальки.

На первом этапе исследований был проведен химический анализ шламов, который показал, что ценные компоненты, представленные тяжелыми цветными металлами, находятся в следующем количестве, %: Ni – 8,7; Cu – 2,4; Zn – 5,2; Pb – 1,6.

Исходя из данных результатов, можно сказать, что такие гальваношламы могут стать достаточно перспективным техногенным сырьем с точки зрения извлечения никеля. Но на сегодняшний день нет какой-либо универсальной технологии по переработке таких материалов. Кроме того, проблема данных гальваношламов состоит в том, что большая часть цветных металлов находится в виде индивидуальных соединений. В связи с этим однозначно говорить о металлургической обработке такого сырья нельзя, т.к. при гидрометаллургической переработке такие материалы потребуют повышенных температур, давлений и концентраций растворителя, что может отрицательно отразиться на экономике данной проблемы. Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на изучение пирометаллургических технологий переработки данного сырья, оптимальный выбор флюсов, температурных режимов и расходов сульфидизаторов и восстановителей.

Главными задачами, на которые должны быть нацелены исследования по изучению гальваношламов – это проблема нехватки сырья на металлургических предприятиях и утилизация вредных для окружающей среды отходов. Помимо того разрабатываемые технологии должны быть унифицированы индивидуально для каждого вида гальваношламов в регионе их нахождения, принимая в расчет условия и возможности их переработки именно в этих регионах. Самым очевидным решением этой проблемы может стать разработка технологии совместной пирометаллургической переработки шламов гальванического производства и окисленных никелевых руд.

1. Каблуков В.И. Пути и способы утилизации гальваношламов. МГТИ. (2004)
2. Трифонова Т.А., Селиванова Н.В., Селиванов О.Г. Утилизация гальваношламов сложного состава. ИЦ РАН. (2012)
3. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Руководство по безопасному сбору, хранению, транспортированию гальванических элементов; введ. 2012-11-14. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 12 с.

СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ И ЦИРКОНИЯ НА СЛАБООСНОВНОМ АНИОНИТЕ

Юлдашбаева А.Р.^{*}, Смышляев Д.В., Боталов М.С., Кириллов Е.В.,
Кириллов С.В., Буньков Г.М., Рычков В.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: alinayuldashbaeva@mail.ru

SORPTION SEPARATION OF SCANDIUM AND ZIRCONIUM ON A WEAKLY BASIC ANIONITE

Yuldashbaeva A.R.^{*}, Smyshlyayev D.V., Botalov M.S., Kirillov E.V.,
Kirillov S.V., Bunkov G.M., Rychkov V.N.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The sorption of scandium and zirconium on weak base anion exchangers from sulfuric acid solutions was investigated. Anionite with benzylamine functional group has a high sorption capacity for zirconium and relatively low sorption capacity for scandium that makes it possible to use this sorbent to separate these elements.

Возросший за последние десятилетия интерес к скандию обусловлен его широким применением в передовых отраслях техники. Скандий – типичный рассеянный металл, для которого известные месторождения собственных минералов не могут обеспечить его сырьевые базы.

Существенными отличительными особенностями технологии извлечения скандия является то, что этот элемент в технологических и сбросных растворах присутствует в незначительных количествах 0,01-0,04 г/дм³. Свойства скандия очень близки свойствам большинства сопутствующих элементов (Zr, Th, Ti и др.), что обуславливает сложности в получении высокочистых соединений скандия [1]. Ионный обмен – один из методов, который позволяет получить соединения скандия высокой чистоты при очистке его от сопутствующих элементов (примесей).

В работе исследована сорбция скандия и циркония на слабоосновных анионитах из сернокислых растворов с концентрацией по элементу 1 г/дм³, по серной кислоте 25 г/дм³. Также выявлено, что последовательное применение для десорбции фторидных и хлоридных растворов позволяет дополнительно отделить цирконий от скандия.

Из данных таблицы 1 видно, что слабоосновный анионит с бензиламинными группами имеет высокую емкость по отношению к цирконию и относительно низкую емкость по отношению к скандию, что позволяет использовать этот сорбент для разделения данных элементов.

Таблица 1 – Показатели сорбции скандия и циркония на слабоосновном анионите с бензиламинными группами

| Элемент | Температура, °С | Соотношение анионит:раствор | Статическая обменная емкость, мг/г смолы | Степень сорбции, % |
|----------|-----------------|-----------------------------|--|--------------------|
| Скандий | 20 | 1:20 | 1,45 | 29,39 |
| Цирконий | 20 | 1:20 | 55,46 | 99,21 |

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 26.09.2017 г. № 14.575.21.0137 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57517X0137), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

1. Смирнов А. Л. Технология сорбционного извлечения редких (Sc, Ga, Zr, Hf) и сопутствующих (Al, Ti, Cu, Zn, Pb) металлов из сернокислых и щелочных растворов: диссертация доктора технических наук. Уральский государственный технический университет, Екатеринбург, 1998.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ГИДРОЛИЗНОЙ КИСЛОТЫ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

Суханова П.В.^{*}, Титова С.М., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*E-mail: polina.sukhanova@inbox.ru

EXTRACTION OF SCANDIUM FROM HYDROLYSIS ACID BY LIQUID EXTRACTION

Sukhanova P.V.^{1*}, Titova S.M.¹, Kirillov E.V.¹, Smirnov A.L.¹

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Yekaterinburg, Russia

The process of scandium extraction by various liquid extractants from hydrolysis acid was investigated. According to experimental results, the use of TOGDA provided a highest value of scandium recovery degree and it allowed particularly to separate scandium from some impurities.

Скандий нашел широкое применение в современной технике благодаря своим уникальным свойствам. Введение скандия в различные сплавы существенно улучшает их электрические и магнитные характеристики, повышает коррозионную стойкость. Это дает возможность создавать термостойкие материалы с высокими прочностными характеристиками, радиационной устойчивостью, комплексом оптимальных механических и литейных свойств.

Скандий относится к группе рассеянных элементов и не образует месторождений собственных руд. Поэтому, как правило, извлечение скандия ведется из нетрадиционных сырьевых источников – производственных отходов: красные шламы, растворы подземного выщелачивания урана, гидролизная кислота производства диоксида титана.

Одним из эффективных методов переработки скандийсодержащего сырья является экстракция [1]. Метод применим для концентрирования металлов, отделения от примесей и глубокой очистки соединений, а также для разделения близких по свойствам элементов [2]. В технологии скандия в качестве экстрагентов применяются алкилфосфорные кислоты, нейтральные фосфорорганические соединения, карбоновые кислоты, амины и сульфоксиды [2, 3].

В данной работе исследован процесс извлечения скандия из гидролизной кислоты производства диоксида титана различными видами экстрагентов (табл. 1). Органическую фазу, представляющую собой смесь 5 % экстрагента и растворителя Shellsol D 90, приводили в контакт с аликвотой гидролизной кислоты состава, мг/дм³: Sc - 14, Fe - 49000, Al - 350, Zr - 35, Th - 5,3, Ti - 3350, H₂SO₄ - 250. Соотношение органической и водной фаз О : В составило 1:1. Эксперимент вели при непрерывном встряхивании на лабораторном ротационном шейкере.

Фазы затем разделяли посредством делительной воронки, отбирали пробы рафинатов для количественного элементного анализа методом ICP-OES, определяли значения степени экстракции (табл.1).

Таблица 1. Степень экстракции при извлечении скандия из гидролизной кислоты

| Экстрагент | Активный компонент | Степень экстракции, % | | | | | |
|-------------|---|-----------------------|------|-----|------|------|------|
| | | Al | Sc | Fe | Zr | Th | Ti |
| CYANEX 272 | Бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота | 0,1 | 8,9 | 3,5 | 18,5 | 15,2 | 18,4 |
| CYANEX 923 | Триалкилфосфиноксид | 0,5 | 72,6 | 2,2 | 91,0 | 43,2 | 47,5 |
| TODGA | N,N,N',N'-тетраоктил-3-оксапентан-1,5-диамид дигликолевой кислоты | 1,5 | 79,9 | 4,9 | 8,5 | 19,3 | 4,8 |
| P507 | Моно-(2-этилгексилвый эфир)2-этилгексилфосфоновой кислоты | 0,4 | 67,6 | 4,2 | 72,2 | 15,5 | 35,1 |
| Aliquat 336 | Хлорид триоктилметиламмония | 2,1 | 1,4 | 2,8 | 1,9 | 15,7 | 4,2 |

Установлено, что применение экстрагентов марки CYANEX 923 и TODGA наиболее эффективно для извлечения скандия из гидролизной кислоты. Кроме того, экстракция TODGA обеспечивает частичное отделение скандия от примесей, на что указывают сравнительно низкие значения степени их извлечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 26.09.2017 г. № 14.575.21.0137 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57517X0137), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

1. Б. Г. Коршунов, А. М. Резник. Скандий. М.: Металлургия (1987).
2. Л. Н. Комиссарова. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС (2006).
3. Wang W., Cheng C. Y. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, DOI: 10.1002/jctb.2655

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛАНТАНСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

Харина Е.А.^{*}, Кайченкова Р.Ю., Дедюхин А.С., Щетинский А.В., Ямщиков Л.Ф.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: ekaterina.mitenkova@gmail.ru

POTENTIOMETRIC INVESTIGATIONS OF LANTHANE CONTAINING MELTS ON THE BASIS OF EUTECTIC MIXTURE OF CHLORIDES OF LITHIUM, POTASSIUM AND CESIUM

Kharina E.A.^{*}, Kaychenkova R. U., Dedyukhin, A.S.,
Shchetinskiy, A.V., Yamshchikov, L.F.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

During the research we made the comparison of rare-earth metals conditional standard potentials in eutectic mixture of lithium, potassium and cesium chlorides obtained by different emf methods. Data were obtained for lanthanum.

Классическим методом измерения равновесных потенциалов РЗМ в расплавах является стационарный метод. Главным недостатком данного метода является большое время выдержки для получения достоверных данных. Нестационарные методы исследования свойств РЗЭ, такие как потенциометрический метод э.д.с., являются более экспрессными.

В ходе данной работы было проведено сопоставление данных об условных стандартных потенциалах РЗМ в эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия полученных различными вариантами метода э.д.с. (метод измерения равновесных потенциалов и метод потенциометрии при нулевом токе) на примере лантана.

Было показано, что температурные зависимости условного стандартного потенциала, полученные двумя разными методами, позволяют получить сравнимые в пределах погрешности определения данные.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ФТОРИДА НЕОДИМА

Харина Е.А., Смирнягина А.В., Машковцев М.А., Щетинский А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: ekaterina.mitenkova@gmail.com

STUDY OF DEPOSIT CONDITIONS INFLUENCE ON FORMATION PROCESS OF NEODYMIUM FLUORIDE

Kharina E.A., Smirnygina A.V., Mashkovtsev M.A., Shchetinskiy A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

During the research, the influence of concentration of precipitating solutions, stirring velocity and equilibrium concentration of fluoride ions on forming process of neodymium fluoride was studied. During sedimentation and after drying, size and morphology of neodymium fluoride particles were determined by laser diffraction and optical microscopy.

С каждым годом свое применение в различных областях науки и техники все в больших количествах находят редкоземельные металлы (РЗМ). Быстрый рост потребления обусловлен уникальными физическими и химическими свойствами этих металлов и их соединений: оптическими, магнитными, электрическими и др.

Неодим – один из наиболее широко применяемых материалов из лантаноидов наряду с самарием, церием, лантаном и др. Важными областями применения неодима являются: производство мощных постоянных магнитов, легирование специальных конструкционных сплавов и сталей, производство цветного стекла и лазерных материалов. Сами же фториды неодима применяются для получения высококачественного стекловолокна для волоконной оптики.

В ходе данной работы было изучено влияние концентрации растворов осадителей, скорости перемешивания и равновесной концентрации ионов фтора на процесс формирования фторидов неодима. Осаждение проводили путем одновременного сливания раствора хлорида неодима и раствора фторида аммония в общий реакционный объем при постоянном значении рF. После осаждения образцы фторида неодима отделяли от маточного раствора путем фильтрации и подвергали сушке при 150 °С в течение 4-х часов. В процессе осаждения, а также после сушки проводили определение размера и морфологии частиц фторида неодима при помощи методов лазерной дифракции и оптической микроскопии.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ЭРБИЯ(III) В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Мальцева Ю.С. *, Полуэктова И.А. *, Волкович В.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: irinkapoluektova@yandex.ru

Juliya10Lenx@mail.ru

ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF ERBIUM(III) IONS IN ALKALI CHLORIDE MELTS

Maltseva Yu.S. *, Poluektova I.A. *, Volkovich V.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electronic absorption spectra of Er(III) ions were recorded in the melts based on individual alkali chlorides and their mixtures: LiCl, NaCl, KCl, CsCl, binary LiCl–KCl and NaCl–CsCl eutectics, ternary LiCl–KCl–CsCl eutectic and NaCl–KCl equimolar mixture. The spectra were measured between 350 and 850 °C. The effect of temperature and alkali cations forming the second coordination sphere on the spectra and erbium speciation is discussed.

Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов могут быть использованы в качестве рабочих сред для электролитического получения и рафинирования редкоземельных металлов. Для разработки оптимального технологического процесса необходима детальная информация о физико-химических свойствах расплавов и ионно-координационном состоянии РЗМ в электролите. Работа посвящена изучению электронных спектров поглощения (ЭСП) хлоридных расплавов, содержащих ионы эрбия и рассмотрению влияния температуры и катионного состава соли-растворителя на ЭСП.

Измерения проводили в интервале 200–1100 нм при температурах от 350 до 850 °C (нижняя температурная граница зависела от температуры плавления хлоридного электролита). В качестве солей растворителей были использованы индивидуальные хлориды щелочных металлов (LiCl, NaCl, KCl, CsCl) и двойные или тройные смеси, соответствующие эвтектическим или легкоплавким композициям (LiCl–KCl, NaCl–KCl, NaCl–CsCl, LiCl–KCl–CsCl).

Содержание эрбия в расплаве определяли по результатам химического анализа проб электролитов, отобранных после регистрации ЭСП. С использованием литературных данных о температурных зависимостях плотности хлоридных расплавов рассчитывали молярную концентрацию эрбия и значения коэффициентов экстинкции.

Эрбий(III) имеет $4f^{11}$ -электронную конфигурацию, основное электронное состояние $^4I_{15/2}$. В видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра удастся разрешить до 12 полос поглощения. Наиболее интенсивными являются по-

лосы, соответствующие сверхчувствительным переходам $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (около 380 нм) и $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (около 520 нм). Профили спектральных кривых соответствуют ожидаемым для шестикоординированных комплексных ионов ErCl_6^{3-} .

На рис. 1 в качестве примера показано влияние температуры на ЭСП ионов эрбия(III) в области сверхчувствительного перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl-KCl-CsCl и NaCl-CsCl . Видно, что интенсивность полосы поглощения возрастает с температурой. Наиболее значительное увеличение интенсивности происходит при 350–450 °С. При высоких температурах (750–850 °С) коэффициенты экстинкции остаются практически неизменными.

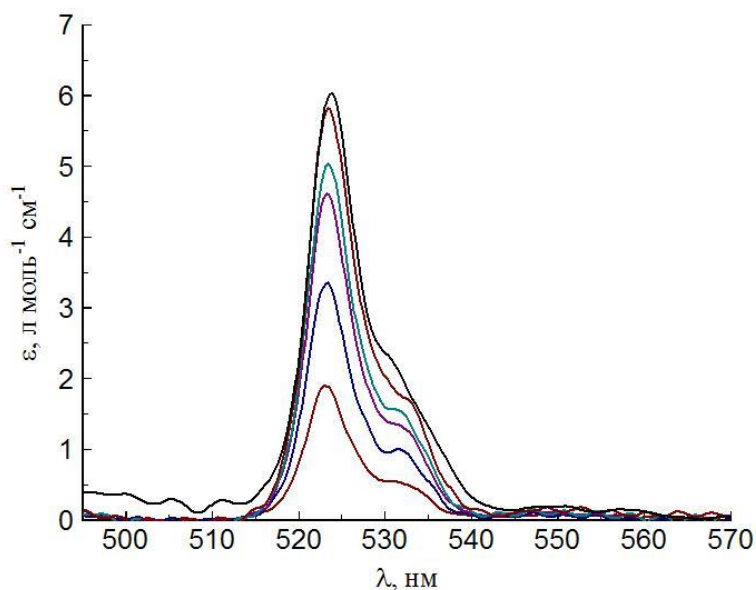


Рис. 1. Влияние температуры на ЭСП ионов Er(III) в расплаве LiCl-KCl-CsCl .
 T (°С, снизу вверх): 650, 450, 550, 650, 750 и 850.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРИД-ИОНОВ

Скрипченко С.Ю.^{*}, Титова С.М., Жевлакова Т.А., Смирнов А.Л.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: uran233@mail.ru

URANIUM SORPTION FROM ISL SOLUTIONS WITH AN INCREASED CONTENT OF CHLORIDES

Skripchenko S.Yu.^{*}, Titova S.M., Zhevlakova T.A., Smirnov A.L.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The uranium sorption from ISL solutions with an increased content of chlorides by anionic resins was investigated. The uranium recovery from ISL solutions decreases with increasing content of Cl^- . The resin VPA (with vinylpyridine functional groups) has the highest value of capacity ($35,5 \text{ kg U/m}^3$). The use of this sorbent will make it possible for uranium-processing factories to extract uranium from ISL solutions with a high content of Cl^- without reducing the productivity of the sorption plant.

В настоящее время в России ведется активная разработка проектов промышленного освоения новых месторождений урана на базе метода скважинного подземного выщелачивания. В ходе опытных работ в Зауральском урановорудном районе было установлено, что при отработке новых объектов в продуктивных растворах (ПР) будет наблюдаться повышенное содержание хлорид-ионов (до $0,25 \text{ M Cl}^-$). Присутствие Cl^- подавляет процесс извлечения урана анионитами, который лежит в основе большинства действующих на предприятиях технологических схем переработки ПР. Поэтому в данной работе были изучены процессы сорбции урана из продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов с применением ионитов промышленных марок. Определены особенности влияния Cl^- на эффективность извлечения урана в фазу ионита и емкостные характеристики смол.

В работе использовали гелевые аниониты Purolite A660/4759, АМП и макропористый анионит ВПА. Выбор марок ионитов обусловлен результатами предварительных испытаний. Сорбционное извлечение урана проводили в статическом и динамическом режимах из ПР, содержащих $30\text{--}350 \text{ мг/дм}^3 \text{ U}$ и $5 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, с добавлением ($0,25 \text{ M Cl}^-$) и без добавления хлорид-ионов.

Согласно исследованиям, в статических условиях обменная емкость возрастает в следующем ряду ионитов: АМП – Purolite A660/4759 – ВПА. Наличие в составе анионита ВПА групп винилпиридина, отличающихся повышенной селективностью к ионам уранила, обеспечивает ему наилучшие сорбционные характеристики среди смол данного ряда. Увеличение концентрации урана в ПР приводит к росту статической обменной емкости (СОЕ) анионитов (табл. 1).

Изотермы сорбции имеют выпуклый характер, что указывает на высокое сродство смол к ионам урана.

При сорбции из растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов наблюдается снижение СОЕ анионитов по урану независимо от его содержания в исходном растворе, что связано с протеканием конкурирующего процесса извлечения Cl^- . Наилучшие сорбционные свойства в этих условиях показал анионит ВПА, значение СОЕ смолы по урану снизилось менее чем в 2 раза.

Таблица 1. СОЕ (в кг/м^3) анионитов по урану при различных условиях

| Ионит | Содержание Cl^- в ПР, М | Содержание урана в ПР, мг/дм^3 | | | | |
|--------------------|----------------------------------|---|------|------|------|------|
| | | 30 | 50 | 100 | 200 | 350 |
| ВПА | - | 20,2 | 32,7 | 45,8 | 61,3 | 60,3 |
| | 0,25 | 13,7 | 19,8 | 26,6 | 38,6 | 49,1 |
| Purolite A660/4759 | - | 19,1 | 29,3 | 40,0 | 51,1 | 48,2 |
| | 0,25 | 7,3 | 9,6 | 10,4 | 18,1 | 28,1 |
| АМП | - | 13,7 | 20,5 | 25,5 | 37,8 | 38,3 |
| | 0,25 | 4,9 | 6,4 | 4,9 | 4,6 | 21,2 |

По результатам испытаний ионитов в статическом режиме для исследований процесса сорбции урана из ПР ($30 \text{ мг/дм}^3 \text{ U}$) в динамических условиях были выбраны аниониты Purolite A660/4759 и ВПА. При сорбции из растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) Purolite A660/4759 по урану составляет $9,6 \text{ кг/м}^3$, ПДОЕ анионита ВПА по урану – $35,5 \text{ кг/м}^3$, что на 76% и 45% ниже, соответственно, чем значения емкости при извлечении урана из растворов без добавления Cl^- .

В настоящее время на предприятиях урановой промышленности при сорбционной переработке ПР (без избытка Cl^-) ПДОЕ используемых анионитов по урану составляет $35\text{-}40 \text{ кг/м}^3$. Следовательно, применение анионита ВПА позволит извлекать уран из продуктивных растворов с повышенным содержанием Cl^- без снижения производительности сорбционной установки.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ СКАНДИЯ И ПРИМЕСЕЙ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ ГИДРОЛИЗНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРОИЗВОДСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА

Титова С.М.*, Наливайко К.А., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: s.m.titova@urfu.ru

KINETIC OF SCANDIUM AND IMPURITIES SORPTION DURING RECOVERY FROM HYDROLISIS SULFURIC ACID AFTER TITANIUM DIOXIDE PRODUCTION

Titova S.M.*, Nalivaiko K.A., Kirillov E.V., Smirnov A.L., Rychkov V.N.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The kinetics of sorption of scandium, iron, thorium, titanium, zirconium, and aluminum by ion-exchanger Tulsion Ch 93 during recovery from hydrolysis sulfuric acid after titanium dioxide production was investigated. It was revealed that sorption of Sc, Al, Ti, Th, Zr took place in the internal diffusion mode, and iron sorption was carried out in the mixed-diffusion mode.

Основной объем потребления скандия приходится на производство алюмо-скандиевых сплавов, которые пользуются большим спросом в отраслях промышленности, где необходимо применение термостойких высокопрочных материалов. Использование металлического скандия и его сплавов перспективно в самолето- и ракетостроении, атомной промышленности, нефтеперерабатывающей отрасли, медицине.

Несмотря на то, что скандий является довольно распространенным в природе элементом, собственных месторождений он не образует. Близость ионных радиусов и сходство свойств скандия и ряда элементов обуславливают его внедрение во многие минералы. Технология извлечения скандия, как правило, является попутной, а его сырьевыми источниками служат отходы производств. Переработка скандий содержащего сырья ведется, в основном, гидрометаллургическими методами, одним из которых является ионный обмен. При проектировании сорбционных установок необходимы знания особенностей кинетики ионного обмена.

Настоящая работа посвящена определению лимитирующей стадии сорбции при извлечении скандия и основных примесей из гидролизной кислоты (ГК) производства диоксида титана. Содержание серной кислоты в данном виде сырья велико и составляет 250 г/дм³. Для сорбционного извлечения скандия из ГК эффективно использование аминометилфосфоновых амфолитов, для которых наблюдается увеличение емкости по скандию при повышении концентрации серной кислоты в исходном растворе. В настоящей работе сорбцию скандия из

гидролизной кислоты осуществляли амфолитом марки Tulsion CH 93. Исходный раствор имел следующий состав, мг/дм³: Sc – 23; Th – 28; Fe – 33100; Al – 1241; Zr – 19; Ti – 1738. По данным эксперимента методом ограниченного объема были построены кинетические кривые сорбции, определены значения безразмерного параметра Bt , построены графики зависимости Bt от времени сорбции t . Для Sc, Al, Zr, Th и Ti графики зависимости « $Bt - t$ » имеют линейный характер. Для данных элементов рассчитаны коэффициенты диффузии: их величины лежат в диапазоне от $1,35 \cdot 10^{-11}$ до $2,07 \cdot 10^{-11}$ м²/с, что указывает на внутридиффузионные затруднения ионного обмена. Сорбция железа, предположительно, лимитируется диффузией в пленке.

Наиболее достоверные сведения о лимитирующей стадии ионного обмена возможно получить методом прерывания. В данной работе эксперимент вели в динамическом режиме. Гидролизную кислоту фильтровали через слой амфолита с удельной нагрузкой на колонку, равной 5 объемам раствора через 1 объем ионита за 1 час. Время прерывания составило 24 часа. После возобновления подачи раствора в колонку наблюдали снижение концентрации элементов в фильтрате (рис.1). Это свидетельствует об увеличении скорости сорбции элементов после прерывания и указывает на наличие гелевой кинетики сорбции.

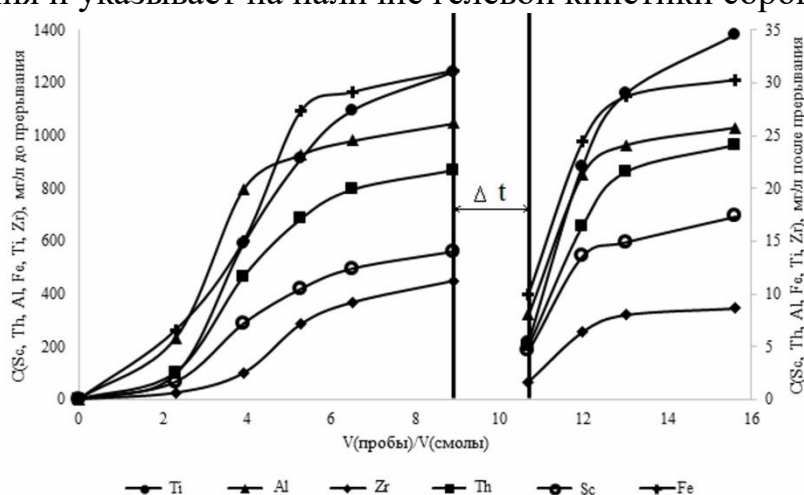


Рис. 1 Выходные кривые сорбции скандия и примесей из гидролизной кислоты амфолитом Tulsion CH 93 (время прерывания 24 часа)

Таким образом, метод прерывания подтверждает, что сорбция скандия, тория, алюминия, титана и циркония аминотетрафосфоновым амфолитом марки Tulsion CH 93 лимитируется диффузией внутри зерна; сорбция железа осуществляется в смешанно-диффузионном режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 26.09.2017 г. № 14.575.21.0137 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57517X0137), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ГИДРОЛИЗНОЙ КИСЛОТЫ

Таукин А.О.*, Вдовина К.А., Боталов М.С., Смышляев Д.В., Кириллов Е.В.,
Кириллов С.В., Буньков Г.М., Рычков В.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: a.o.taukin@urfu.ru

SULFURIC ACID EXTRACTION FROM A DILUTED ACIDIC SULFATE EFFLUENT

Taukin A.O.*, Vdovina K.A., Botalov M.S., Smyshlyaev D.V., Kirillov E.V., Kirillov
S.V., Bunkov G.M., Rychkov V.N.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The paper is devoted to study recovery of sulfuric acid form diluted acidic effluents using liquid extraction. Among the extractants studied, the extraction system containing triisooctyl amine, 1-octanol and ditolilphosphinic acids was found to be the most suitable for sulfuric acid recovery.

В настоящее время мировой объем переработки ильменита для получения диоксида титана составляет около 6 млн. тонн. Более 70% ильменита перерабатывается по сернокислотной схеме. Существующие гидрометаллургические схемы, основанные на сернокислотном растворении ильменита, зачастую многостадийны, требуют использования больших объемов серной кислоты, что обуславливает образование значительного количества техногенных кислотных стоков, требующих дорогостоящей утилизации.

Согласно технологии, продуктивный титансодержащий выщелачивающий раствор охлаждают для удаления сернокислого железа, далее проводят гидролиз титана, где на каждую тонну диоксида титана образуется около восьми тонн отработанной кислого раствора – гидролизной кислоты (ГК), с концентрацией серной кислоты ~ 20 масс.% и концентрацией сульфата железа ~ 50 г/дм³. В результате последующей промывки осадка диоксида титана образуется около 100 тонн разбавленного кислого раствора (концентрация серной кислоты ~ 2% по массе и сульфата железа ~ 5 г/дм³) на одну тонну диоксида титана. Весь объем данных стоков практически нигде не утилизируется, а сбрасывается в отстойник кислотонакопитель, тем самым создавая напряженную экологическую обстановку в регионе размещения предприятия.

Одним из эффективных методов для выделения кислот из технологических растворов является жидкостная экстракция с использованием органических реагентов различных классов.

Анализ технологий экстракции серной кислоты демонстрирует наиболее широкое применение аминов, спиртов. Смеси этих веществ с фосфорорганиче-

скими экстрагентами приводят к существенному увеличению степени извлечения серной кислоты.

В данной работе для экстракции серной кислоты из ГК исследовали следующие экстракционные системы: триоктиламин:1-октанол:дитолилфосфиновая кислота; триизооктиламин:1-октанол:дитолилфосфиновая кислота; трис(2-этилгексил)амин:2-этил-1-гексанол:дитолилфосфиновая кислота. Во всех случаях, в качестве растворителя использовался 1,2,4-триметилбензол. Исходная концентрация серной кислоты в модельном растворе – 200 г/дм³.

Таблица 1 – Показатели экстракции серной кислоты различными смесями экстрагентов

| Смесь | Температура, °С | Соотношение раствор кислоты: органическая смесь | Степень экстракции, % |
|---|-----------------|---|-----------------------|
| триоктиламин:1-октанол:дитолилфосфиновая кислота | 20 | 1:2 | 79,39 |
| триизооктиламин:1-октанол:дитолилфосфиновая кислота | 20 | 1:2 | 91,21 |
| трис(2-этилгексил)амин: 2-этил-1-гексанол:дитолилфосфиновая кислота | 20 | 1:2 | 85,12 |

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 26.09.2017 г. № 14.575.21.0137 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57517X0137), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ИЗ ФОСФОГИПСА

Малышев А.С.^{*}, Кириллов С.В., Кириллов Е.В., Буньков Г.М., Боталов М.С.,
Смышляев Д.В., Рычков В.Н., Таукин А.О.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: malyshev_andrei@bk.ru

INFLUENCE OF MECHANOACTIVATION ON REE RECOVERY FROM PHOSPHOGYPSUM

Malyshev A.S.^{*}, Kirillov S.V., Kirillov E.V., Bunkov G.M., Botalov M.S.,
Smyshlyaev D.V., Rychkov V.N., Taukin A.O.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Annually in our country, millions of tons of phosphogypsum containing about 0.5% REE as oxides are sent to the dumps. However, the known methods for extracting REE from phosphogypsum, involving its processing with various solutions have not been used in industry because of high costs of reagents, as well as high energy and labor costs in obtaining REE concentrates. The work is devoted to effect of mechanical activation of phosphogypsum on REE recovery.

В мировой практике разложение апатита проводят в основном по сернокислотной схеме с получением экстракционной фосфорной кислоты. При этом основным отходом является фосфогипс (сульфат кальция, загрязненный примесями P_2O_5 , F, Fe, Al, Sr, РЗЭ), в который переходит до 75% РЗЭ, содержащих в апатите. Ежегодно в России направляются в отвалы миллионы тонн фосфогипса (ФГ) с содержанием около 0,5% редкоземельных металлов (РЗМ) в виде оксидов [1].

Известно, что редкие земли при переработке апатита по дигидратной схеме изоморфно замещают кальций в кристаллах гипса, этим и обусловлена большая сложность извлечения РЗМ [2]. При выщелачивании ФГ растворами минеральных кислот (серная, азотная) степень извлечения РЗЭ не превышала 20-40 % [3]. Было определено, что повысить эффективность извлечения можно применив механическую активацию при совместном выщелачивании раствором серной кислоты.

Для определения влияния измельчения на перевод РЗМ в жидкую фазу пульпы были проведены опыты с использованием лабораторного диссольвера DISPERMAT LC75. Анализ размера частиц проводили на лазерном гранулометрическом анализаторе FRITCH A-22. Измельчённая суспензия для всех опытов отфильтровывалась. Фильтрат анализировался на содержание элементов с использованием масс-спектрометра NexION 350х.

Результаты исследования приведены в таблице 1. Видно, что механоактивация позволяет уменьшить средний размер частиц фосфогипса, что увеличивает степень выщелачивания РЗЭ.

Таблица 1 – Влияние концентрации серной кислоты и механоактивации на степень извлечения РЗМ из ФГ

| Способ извлечения РЗЭ из фосфогипса | Средний размер частиц, мкм | Степень извлечения РЗМ от кислотности, % | | | |
|-------------------------------------|----------------------------|--|-------|-------|-------|
| | | 5 | 10 | 20 | 50 |
| Без механоактивации | ~36 | 14,23 | 20,20 | 29,04 | 45,07 |
| С механоактивацией | ~11 | 17,13 | 23,77 | 37,77 | 58,63 |

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 26.09.2017 г. № 14.575.21.0137 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57517X0137), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

1. Локшин Э.П., Лебедев В.Н., Маслобоев В.А., Вершков А.В., Вершкова Ю.А. Фосфогипс из хибинского апатитового концентрата - реальный источник редких металлов // Минеральное сырье. – 2000. - № 7. - С.122-126.
2. Локшин Э.П., Вершков А.В., Вершкова Ю.А. Проблемы выделения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // Металлы. - 2000. - №5. - С. 17-23
3. Локшин Э.П., Ивлев К.Г., Тареева О.А. Выщелачивание лантаноидов из отвалного фосфополугидрата сернокислыми растворами повышенной концентрации // ЖПХ. - 2005. - Т.78. - №11. - С.1796-1800.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ $ZrO_2-Y_2O_3$

Митюшова Ю.А.^{*}, Нестерова И.А., Султанова Д.Т., Гордеева А.С., Бардина М.Н., Рождественская А.В., Денисова Э.И., Карташов В.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: mityushova_yulia@mail.ru

RESEARCH DIFFERENT FUEL REAGENTS FOR THE SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED POWDERS $ZrO_2-Y_2O_3$

Mityushova Y.A., Nesterova N.A., Ustiuzhaninova I.A.^{*}, Sultanova D.T.,
Bardina M.N., Rozhdestvenskaya A.V., Gordeeva A.S., Denisova E.I., Kartashov V.V.

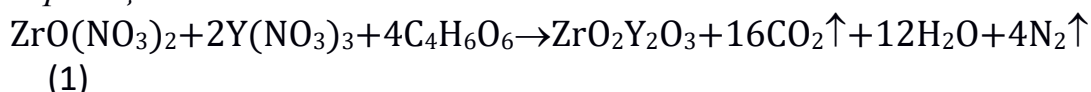
Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In this work a study of obtaining nanostructured powders with various fuel reagents is described.

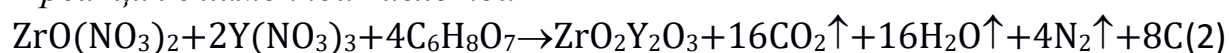
Глицин-нитратный метод, как частный случай метода Печини, используется для синтеза различных высокодисперсных порошков сложных оксидов. В своих предыдущих работах [1-3] глицин-нитратным методом мы получали наноструктурированные порошки $ZrO_2-Y_2O_3$. В настоящей работе для синтеза наноструктурированных порошков представляла интерес возможность использования других топливных реагентов, таких как винная кислота, лимонная кислота, мочевины, и их различных комбинаций: лимонная кислота и аммиачная селитра, лимонная кислота и глицин, мочевины и аммиачная селитра, мочевины и глицин. Первой задачей было получение как можно более объемного пенообразного продукта сложного оксида $ZrO_2-Y_2O_3$, аналогично тому, который получали ранее [1-3].

Для проведения синтеза порошка $ZrO_2-Y_2O_3$ в растворы $ZrO(NO_3)_2-Y(NO_3)_3$ вводили перечисленные топливные реагенты в стехиометрических количествах согласно уравнениям реакций (1-7) и тщательно перемешивали их до полного растворения. Далее синтез осуществляли в сушильном шкафу, разогретом до 250 °С. Растворы наливали в нагретые пирексовые формы. Результаты экспериментов были следующие.

реакция с винной кислотой



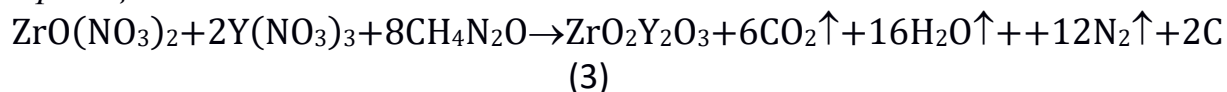
реакция с лимонной кислотой



В обоих случаях по мере нагревания реакционных смесей происходило их упаривание и высыхание. Активного горения не наблюдалось. Продукты реак-

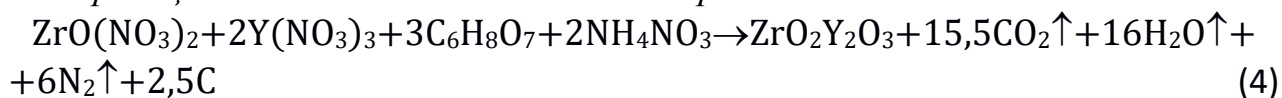
ции не увеличивались в объеме, а имели вид твердой корочки грязно-желтого цвета с рыжими вкраплениями.

реакция с мочевиной



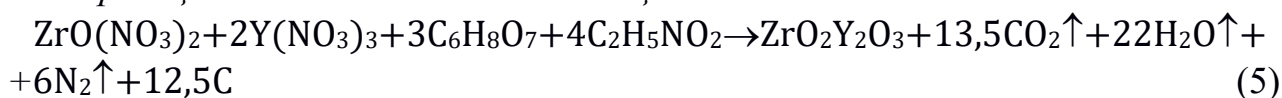
По мере нагревания и высыхания раствора смесь увеличилась в объеме. Продукт реакции был белого цвета и представлял собой слипшуюся массу, похожую на пенопласт.

реакция с лимонной кислотой и селитрой



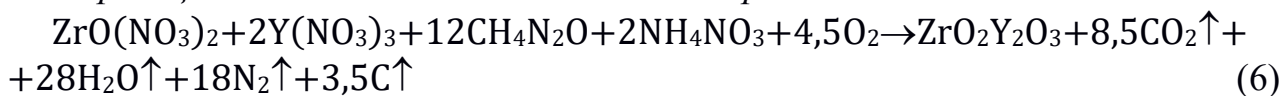
Добавка аммиачной селитры к лимонной кислоте не привела к увеличению объема продукта реакции. Он имел вид корочки серого цвета.

реакция с лимонной кислотой глицином



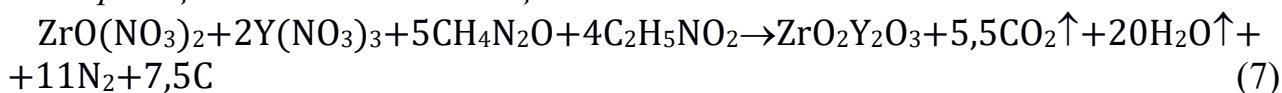
В результате реакции горения образовался порошкообразный продукт серого цвета, состоящий из частиц, спекшихся в достаточно крупные и прочные агломераты.

реакция с мочевиной и аммиачной селитрой



Продукт реакции горения был грязно-белого цвета, он заметно увеличился в объеме. На поверхности образовавшейся пенообразной массы присутствовала корочка.

реакция с мочевиной и глицином



После реакции горения получилась достаточно объемная, легко осыпающаяся пенообразная масса. Аналогичный продукт реакции получали ранее [1–3] при использовании в качестве топливного реагента только одного глицина, когда результаты СЭМ показали, что размеры синтезируемых частиц $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ составляют от 5 до 90 нм. Можно предположить, что и после реакции (7) размеры частиц оксида примерно такие же. Следует отметить, что при введении мочевины по ходу реакции вспыхивало пламя, проходящее фронтом горения всю реакционную массу. Очевидно, поэтому температура реакции была выше, отчего и образующийся пенообразный продукт имел не темно-серый (рис. 1, а), как в случае с одним глицином, а грязно-белый цвет (рис. 1, б).

Таким образом, можно полагать, что добавка мочевины способствует большему выгоранию из реакционной массы твердого углерода. Твердый углерод, присутствующий в виде сажи, можно удалить прокаливанием порошка при

температурах не ниже 700 °С. Но, как известно, такая высокотемпературная обработка приводит к заметному укрупнению частиц. Поэтому добавку мочевины в реакционную смесь можно рассматривать как один из способов удаления твердого углерода из оксидной смеси.



Рис. 1. Внешний вид пенообразного продукта ($\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$) после горения реакционной смеси: а – нитратный раствор $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{--Y}(\text{NO}_3)_3$ с глицином; б – нитратный раствор $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{--Y}(\text{NO}_3)_3$ с глицином и мочевиной

1. Устюжанинова И.А., Карташов В.В., Технология получения нанопорошков оксидов циркония и алюминия методом нитрат-органического сжигания, Тез. докладов I Международной молодежной научной конференции, Екатеринбург: УрФУ, (2014) С. 207.
2. Kartashov V.V., Ustyuzhaninova I. A., Chernetskiy I.V., Vlasov A.V., Yttria stabilized zirconia nanopowders technology, International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology (GTSNN 2014), Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, 14 - 17 October 2014, P. 112.
3. Ustyuzhaninova I.A., Kartashov V.V., Volkovich V.A., Chernetskiy I.V., Vlasov A.V., Glycine-nitrate combustion synthesis of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ nanopowders, Advanced Materials Research, Vol. 1103 (2015), pp. 37-43, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1103.37

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМОГО СОРБЕНТА

Квашевая Е.А.^{*}, Ушакова Е.С., Ушаков А.Г.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
г. Кемерово, Россия

*E-mail: ekvashevaya@mail.ru

THE CARBON-CONTAINING WASTES IN THE COMPOSITION MAGNETIC SORBENT

Kvashevaia E.A.^{*}, Ushakov E.S., Ushakov A.G.

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Russia

Today, the pollution is one of the main problems. This problem is relevant in all areas of industry. The amount of unrecycled waste is increasing every day. There is a method for processing such wastes as an excess of activated sludge, livestock and carbonaceous wastes in the target product - a sorbent for cleaning reservoirs from oil and petroleum products is presented.

На сегодняшний день количество животноводческих предприятий и биологических очистных сооружений сточных вод постоянно возрастает, также как и количество, создаваемых ими отходов. При биологической очистке сточных вод образуется избыток активного ила. Загрязнение окружающей среды сельскохозяйственными отходами, чаще всего происходит из-за несовершенства применяемых технологий и технических средств, несоблюдения установленных экологических требований. Наиболее простое решение по снижению негативного воздействия на природу – внесение изменений в организацию хозяйственной деятельности, соответствующих современным экологическим нормам.

В современном мире возрастает внедрение малоотходных и безотходных технологий, основанных на использовании всех сырьевых ресурсов, которые постоянно образуются и накапливаются в хозяйствах. Таким образом, уменьшая объёмы органических отходов и время складирования их, возможно, достичь снижения негативного воздействия на окружающую среду.

На кафедре Химическая технология твердого топлива КузГТУ разработаны образцы сорбентов, в которых в качестве исходного сырья используются животноводческие отходы или кек и углеродосодержащие отходы деревообрабатывающей и угольной промышленности.

Для получения связующего материала, применяемого в процессе окатывания заготовок для сорбента, использовали биомассу жизнедеятельности коров. Визуально биомасса в своем составе имеет большое количество соломы и несмотря на значительную влажность совершенно не липкая. Отсутствие данной характеристики затрудняет использование ее в качестве связующего материала для получения формованных гранул. Получить необходимые связующие свой-

ства возможно после ее анаэробного сбраживания. Таким образом, влажность биомассы после анаэробного сбраживания составляет 89,2 % мас., зольность 24,2 % мас., плотность 1021 кг/м³.

В качестве наполнителя использовали вторичное древесное сырье деревообрабатывающих предприятий города Кемерово. Также возможно применение угольной и коксовой пыли, что является актуальным направлением для угледобывающих регионов. Отбирали сырье из насыпи опилок, расположенной на открытой площадке. Опилки представляли собой увлажненную рассыпчатую массу, не имели явных признаков гниения и посторонних примесей, в том числе средств лакокрасочной промышленности и полимеров. В качестве магнитной составляющей, для придания управляемости сорбентом при воздействии магнитного поля, использовали магнетит (Fe_3O_4). Согласно лабораторным исследованиям для получения оптимального состава сорбента, необходимо использовать 21 % мас. связующего в смеси для окатывания. Количество добавленного магнетита в сорбент составляет 5-10% масс [1].

После окатывания гранулы поступают на процесс пиролиза, при котором происходит нагрев сырья без доступа воздуха с последующей углефикацией до получения углеродистого твердого остатка – карбонизата (сорбента). Целевой продукт представлен на рисунке 1.



Рис. 1. Магнитоуправляемые нефтесорбенты, размер гранул 2-10 мм

1. Квашева Е.А., Ушакова Е.С., Ушаков А.Г., E3S WEB OF CONFERENCES: The Second International Innovative Mining Symposium, 21, 01003 (2017)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНЕТИТА В СОСТАВЕ СОРБЕНТА

Квашева Е.А.^{*}, Ушакова Е.С., Ушаков А.Г.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
г. Кемерово, Россия

*E-mail: ekvashevaya@mail.ru

THE MAGNETITE IN THE COMPOSITION OF THE SORBENT

Kvasheva E.A.^{*}, Ushakov E.S., Ushakov A.G.

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Russia

With the high growth of the oil-producing and oil-refining industry, the issue of oil spills, their consequences and liquidation methods is quite acute. There is a method for carbonaceous wastes processing with the use of magnetite preparing an oil sorbent is presented. The article describes in detail the characteristics of the raw materials; the comparison of the sorbent with magnetite and without is given.

Из существующих и перспективных методов удаления нефти и нефтепродуктов из водной среды можно выделить механические методы с помощью сорбентов. На данный момент по различным признакам можно выделить более двух сотен сорбентов. Основными критериями для разделения выступают: исходное применяемое сырье, степень гидрофобности, их емкость по отношению к нефти, плавучесть после сорбции нефти, возможность десорбции нефти и регенерации или утилизации сорбента. Известные на сегодня сорбенты не всегда отвечают требованиям эффективной ликвидации разливов нефти. Основной проблемой выступает сложность использования их на крупных объектах в реальных условиях. Сорбенты достаточно легкие, поэтому при определенных погодных условиях и течениях рассеивать их затруднительно, так же как и собирать. Даже после насыщения нефтью они обладают парусностью и способны быстро передвигаться под действием ветра и течений, что ограничивает возможность их применения. Для контроля сорбентов, при помещении их на водную поверхность, используют боновые заграждения, специальные устройства, а также получило развитие направление «магнитные сорбенты».

На кафедре Химическая технология твердого топлива КузГТУ разработаны образцы сорбентов с магнетитом. Целевой продукт – пористые гранулы фракционного состава 2-10 мм с добавлением магнетита. В качестве исходного сырья были использованы животноводческие и углеродосодержащие отходы (угольная и коксовая пыль, древесные опилки). Главное отличие их от простых сорбентов – это магнитная составляющая – магнетит (Fe_3O_4), который придает магнитные свойства сорбенту. Данные характеристики позволяют получить повышение эффективности их применения за счет возможности управления ими на водной поверхности. Ниже в таблице приведено сравнение нефтесорбента с добавлением магнетита и без него [1].

Таблица 1 - Сравнение нефтесорбента с добавками магнетита и исходного состава

| Параметр | Исходный сорбент | Магнитный сорбент |
|--|------------------|----------------------|
| Влажность (W_c^r), % | 2,0 | 1,8 |
| Зольность (A_c^d), % | 22,4 | 28,6 |
| Нефтеемкость (H_c), г/г | 3,5 | 3,0 |
| Влагоемкость (B_c), г/г | 2,1 | 1,6 |
| Выход летучих веществ (V_c^d), % | 35,2 | 33,3 |
| Плотность (ρ_c), кг/м ³ | 195,0 | 345,0 |
| Прочность на сжатие (Π_c), г/гранула | 400,0 | 610,0 |
| Плавучесть, сут. | 20 | 20 |
| Насыпная плотность ($\rho_{c}^{нас}$), кг/м ³ | 151,0 | 165,0 |
| Дополнительные характеристики | - | Магнитоуправляемость |

1. Квашева Е.А., Ушакова Е.С., Ушаков А.Г., E3S WEB OF CONFERENCES: The Second International Innovative Mining Symposium, 21, 01003 (2017)

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ УРАНА(V) В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шатковский Я.А.^{*}, Александров Д.Е., Волкович В.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: Shatyaroslav@mail.ru

ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF URANIUM(V) IONS IN ALKALI CHLORIDE MELTS

Shatkovskiy Y.A.^{*}, Aleksandrov D.E., Volkovich V.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electronic absorption spectra of uranium(V) ions were recorded in the melts based on individual alkali chlorides and their mixtures. The spectra were measured between 350 and 850 °C. The effect of temperature and alkali cations forming the second coordination sphere on the spectra is discussed.

Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов являются перспективными рабочими средами для организации процессов электролитического получения оксидного ядерного топлива и пирохимической переработки облучённого ядерного топлива. Уран является поливалентным металлом и в кислородсодержащих рабочих электролитах может присутствовать в виде комплексных ионов уранила $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ и ураноила $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$. Соединения ураноила являются наименее исследованными среди всех урановых соединений. В среде хлоридных расплавов они обладают гораздо более высокой устойчивостью, чем в водных растворах, но имеющаяся в литературе информация по их спектральным характеристикам является весьма разрозненной.

Целью настоящей работы явилось систематическое изучение электронных спектров поглощения (ЭСП) ураноилсодержащих хлоридных расплавов. Ионы ураноила получали, восстанавливая ионы уранила в расплаве газообразным водородом. По результатам химического анализа определяли общую концентрацию урана в расплаве и среднюю степень окисления его ионов. По этим данным рассчитывали концентрацию ионов U(V) . Ионы уранила в хлоридных расплавах практически не поглощают выше 500 нм, а в ЭСП ионов ураноила присутствуют две явно выраженные полосы с максимумами около 620 и 775 нм, рис. 1. Данные полосы соответствуют $f-f$ переходам $\phi_{5u} \rightarrow 3\pi_{1u}$ и $\phi_{5u} \rightarrow 3\pi_{3u}$ в комплексном ионе $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$, f^1 -электронная конфигурация. Для оценки коэффициентов экстинкции ионов U(V) принимали, что поглощение в видимой области спектра (выше 500 нм) обусловлено ионами ураноила.

По результатам экспериментов было определено влияние температуры и катионного состава соли-растворителя на профили спектральных кривых, интенсивности и энергии электронных переходов.

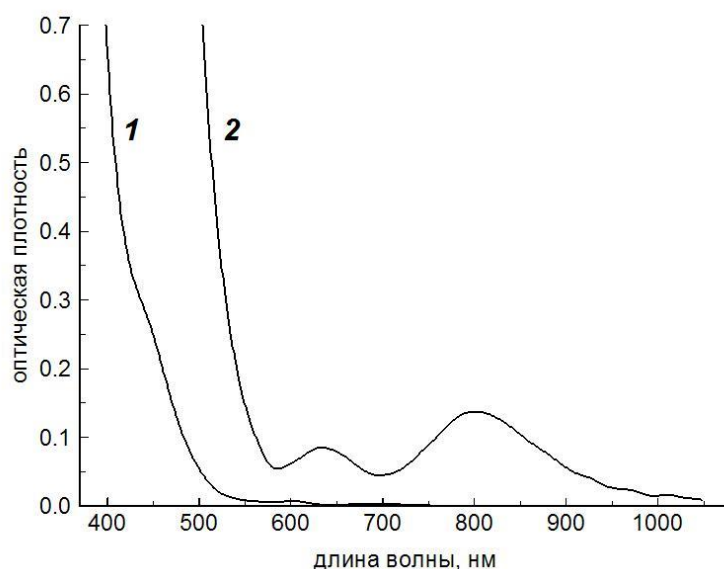


Рис. 1. ЭСП расплава на основе эвтектической смеси LiCl-KCl , содержащего ионы U(VI) (линия 1) и ионы U(V) (линия 2). $T = 550^\circ\text{C}$, 0.038 моль/л урана, средняя степень окисления урана в расплаве, соответствующем спектру 2, составляла 5.59.

РЕГЕНЕРАЦИЯ НАСЫЩЕННЫХ ИОНИТОВ ПОСЛЕ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

Скрипченко С.Ю. *, Титова С.М., Жевлакова Т.А., Смирнов А.Л.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: uran233@mail.ru

THE REGENERATION OF SATURATED IONITES AFTER SORPTION RECOVERY OF URANIUM FROM PRODUCTIVE SOLUTIONS WITH HIGH CONTENT OF CHLORIDE IONS

Skripchenko S.Yu. *, Titova S.M., Zhevlakova T.A., Smirnov A.L.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The process of uranium recovery by various eluents (sodium chloride, ammonium salt and ammonium nitrate with the addition of sulfuric acid) from saturated anion exchange resins Purolite A660/4759 and VPA was studied. The desorption process was most efficiently carried out by solution of ammonium nitrate ($65 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) with the addition of sulfuric acid ($25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) with values of uranium recovery degree of 97,05% and 76,61% for Purolite A660/4759 and VPA respectively.

В настоящее время освоение новых месторождений в Зауральском урановорудном районе методом скважинного подземного выщелачивания осложняется присутствием в продуктивных растворах (ПР) повышенного содержания хлорид-ионов, что приводит к падению емкости анионитов по урану при последующей сорбционной переработке. На предыдущем этапе исследований осуществлен выбор анионитов для эффективного ведения процесса извлечения урана из ПР с повышенным содержанием хлорид-ионов: Purolite A660/4759 и ВПА. В данной работе представлены результаты исследований, направленные на выбор реагентной схемы десорбции урана из фазы насыщенного ионита.

Процесс десорбции урана из насыщенных анионитов Purolite A660/4759 и ВПА проводили в статическом и динамическом режимах с применением трех различных элюентов: растворов хлорида натрия ($0,5\text{--}6 \text{ моль/дм}^3$), растворов углеаммонийной соли ($50\text{--}180 \text{ г/дм}^3$), а также раствора нитрата аммония (65 г/дм^3) с добавлением серной кислоты (25 г/дм^3).

Согласно результатам исследований, проведенным в статических условиях, при реализации хлоридной схемы десорбции степень извлечения урана из фазы насыщенного анионита возрастает (с 14 до 62%) с увеличением концентрации NaCl в растворе в интервале $0,5\text{--}2 \text{ моль/дм}^3$. Дальнейший рост содержания NaCl в растворе негативно сказывается на степени десорбции урана, что обусловлено образованием хлоридных комплексов урана UO_2Cl_2 и UO_2Cl_3^- . Аналогичный ха-

рактор зависимости степени десорбции урана от концентрации реагента получен и при использовании растворов углеаммонийной соли (УАС). В интервале концентраций УАС 50-140 г/дм³ наблюдается рост степени извлечения урана (с 2 до 63%) из фазы насыщенных анионитов, дальнейшее увеличение содержания УАС приводит к образованию карбонатного комплекса урана $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ и снижению эффективности процесса. Максимальная степень десорбции урана для всех исследуемых марок анионитов наблюдается при использовании нитратно-сульфатных растворов и составляет 78-84%, остаточные емкости по урану при этом минимальны.

Таблица 1. Результаты десорбции урана из анионитов в динамическом режиме

| Анионит | Емкость насыщенного анионита по урану, кг/м ³ | Остаточная емкость по урану, кг/м ³ | Степень десорбции, % |
|--|--|--|----------------------|
| NaCl, 2 моль/дм ³ | | | |
| Purolite A660/4759 | 9,63 | 3,53 | 63,39 |
| ВПА | 35,47 | 15,71 | 55,71 |
| 25 г/дм ³ H ₂ SO ₄ + 65 г/дм ³ NH ₄ NO ₃ | | | |
| Purolite A660/4759 | 8,2 | 0,24 | 97,05 |
| ВПА | 32,98 | 7,71 | 76,61 |
| УАС (100-150 г/дм ³) | | | |
| Purolite A660/4759 | 8,2 | 2,37 | 71,16 |
| ВПА | 37,35 | 34,83 | 6,74 |

Все три элюента были испытаны в динамическом режиме. Согласно результатам исследований, применение на стадии десорбции нитратно-сульфатных растворов обеспечивает максимальное извлечение урана из фазы насыщенного анионита, для Purolite A660/4759 и ВПА степень десорбции урана составляет 97,05% и 76,61% соответственно. При использовании в качестве десорбирующего раствора хлорида натрия и УАС значения степени извлечения урана заметно ниже для всех марок ионитов (табл. 1). Таким образом, при сорбционной переработке продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов на стадии регенерации насыщенных анионитов наиболее эффективно применение в качестве элюента нитратно-сульфатных растворов.

СИНТЕЗ МЕМБРАН НАНОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ АНОДИРОВАНИЯ

Петренёв И.А., Камалов Р.В., Вохминцев А.С.,
Мартемьянов Н.А., Вайнштейн И.А.

НОЦ НАНОТЕХ, Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: ilyapetrenyov@mail.ru

SYNTHESIS OF NANOPOROUS MEMBRANES OF ZIRCONIA BY ANODIZATION

Petrenyov I.A., Kamalov R.V., Vokhmintsev A.S., Martemyanov N.A., Weinstein I.A.

Nanotech Center, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

An effective method of rapid growth of zirconia nanotubes by anodization was developed. The idea is based on temperature gradient between the Zr-anode backside and electrolyte to enhancing electrochemical reaction and ion mobility at the barrier layer. Nanotubular layer of zirconia with a thickness of $20 \pm 1 \mu\text{m}$ were synthesized by anodic oxidation for 2 h in the electrolyte based on ethylene glycol with small amount of water and ammonium fluoride.

Нанопористые и нанотубулярные структуры диоксида циркония (ZrO_2) представляют интерес в науке и технологии благодаря ценным химическим, оптическим, диэлектрическим и механическим свойствам. Такие структуры получают методом анодирования металлического Zr в органических электролитах, содержащих фтор-ионы [1]. Скорость роста наноструктур ZrO_2 определяется кинетикой процессов окисления металла и растворения продуктов реакции. Нанопористые слои толщиной до 30 мкм были получены в течение 5 ч анодирования [2]. Идея настоящей работы заключается в увеличении скорости роста оксидного слоя за счет ускорения процесса диффузии ионов кислорода и замедления процесса растворения оксида путем создания градиента температур на границе металл-раствор. Поэтому целью работы является ускоренный синтез наноструктурного оксида циркония методом анодирования в условиях разности температур анода и электролита.

Синтез наноструктурного диоксида циркония осуществлялся в специальной двухэлектродной ячейке с двумя контурами термостатирования в потенциостатическом режиме при напряжении 60 В. Анодом служила Zr-фольга (99.9 %) толщиной 120 мкм, катодом – пластина из нержавеющей стали. Температура анода и электролита поддерживались постоянными на уровне 50 и 33 °С, соответственно.

Образец предварительно обрабатывался в смеси кислот $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 6 : 20$, промывался дистиллированной водой и сушился на воздухе. Первый этап анодирования проводился в электролите на основе эти-

ленгликоля с добавками фторида аммония и воды (NH_4F 1 мас. %, H_2O 5 мас. %) в течение 2 ч. После удаления первичного оксидного слоя проводилось вторичное анодирование в том же электролите в течение 2 ч. Затем анодированный образец помещался в насыщенный раствор CuCl_2 для отделения оксидного слоя от металла на 6 ч. Полученная оксидная пленка тщательно промывалась дистиллированной водой и сушилась на воздухе. Морфологические параметры синтезированного наноструктурного ZrO_2 изучались на оптическом конфокальном микроскопе Axio CSM 700 и растровом электронном микроскопе SIGMA VP компании Carl Zeiss.

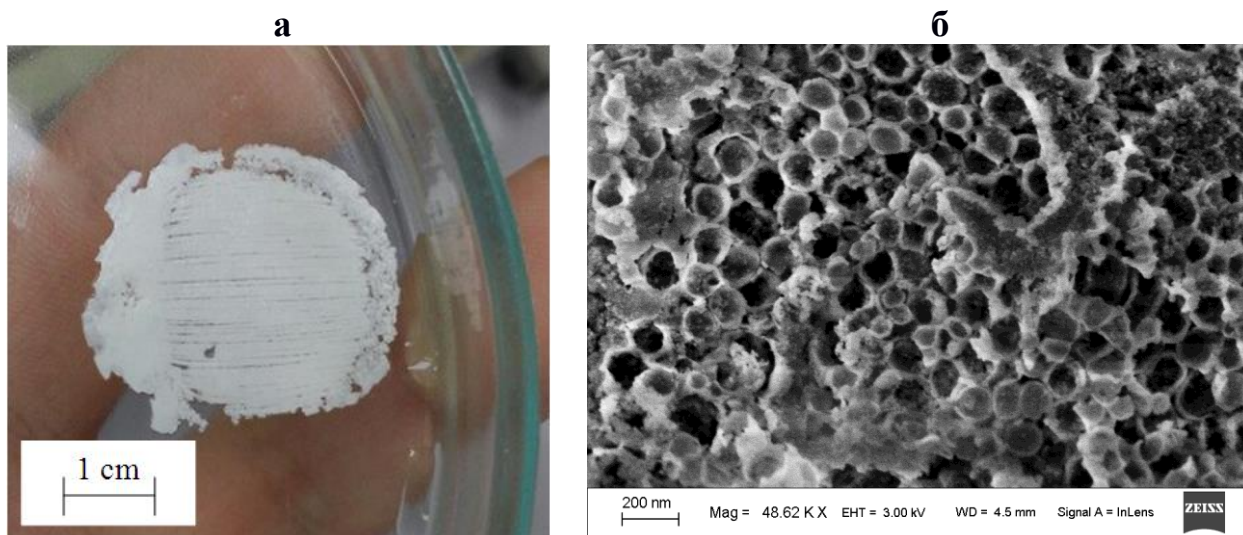


Рис. 1. (а) Фотография оксидной пленки ZrO_2 , (б) РЭМ-изображение поверхности синтезированного ZrO_2 .

На рис. 1 представлены изображения синтезированного образца предложенным в работе способом. Поверхность ZrO_2 представляет собой пористую структуру с диаметром пор 100-150 нм. Толщина слоя составляет 20 ± 1 мкм, усредненная скорость роста, таким образом, равна 10 мкм/ч. В результате создания повышенной температуры на аноде относительно электролита существенно повышена скорость роста оксидной пленки.

1. Kozhevina A., Vokhmintsev A., Kamalov R. et al., Journal of Physics: Conf. Series, 917, 6 (2017)
2. Tsuchiya H., Schmuki P., Electrochem. Comm. 6 (2004)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА ПОРОШКОВ НА ПЛОТНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Жиренкина Н.В.^{*}, Машковцев М.А., Обабков Н.В., Закиров И.Ф.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: nina_zhirenkina@mail.ru

THE INFLUENCE OF POWDERS BURNING TEMPERATURE ON DENSITY OF CERAMICS BASED ON ZIRCONIUM OXIDE

Zhirenkina N.V., Mashkovtsev M.A., Obabkov N.V., Zakirov I.F.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The influence of powders properties on the ceramic properties was investigated.

Диоксид циркония, стабилизированный иттрием, имеет превосходные высокотемпературные свойства, такие как высокая устойчивость к тепловым ударам, низкая теплопроводность, повышенная температура плавления, хорошая фазовая устойчивость и превосходное сопротивление окислению. Благодаря таким свойствам, на основе оксида циркония изготавливают керамические материалы, которые широко используются в качестве термобарьерных покрытий в газовых турбинах и дизельных двигателях [1].

Для формирования покрытий и керамических материалов на основе оксида циркония широко используются методы шликерного литья, холодного и горячего прессования [2]. Свойства конечных изделий, получаемых этими методами, во многом определяются свойствами исходных порошков.

Порошки ZrO_2 -7% Y_2O_3 получали методом осаждения, для этого использовали раствор нитратов металлов и водный раствор аммиака. Осаждение вели путем одновременного дозирования кислого раствора металлов и водного раствора аммиака в общий объем реактора при постоянном значении $pH=8$. Затем проводили гидротермальную обработку при 130°C, фильтрацию и сушку при 120°C. Далее был проведен обжиг порошков при различных температурах от 200 до 1000 °C. Гранулометрический состав порошков и их удельная поверхность приведены в таблице 1. Керамические таблетки готовили из указанных порошков с добавлением 5% парафина по массе, с последующим прессованием и спеканием таблеток при 1100°C в течение 4 часов. Плотность таблеток определяли через массу и объем, а пористость находили путем заполнения пор водой с последующим взвешиванием образцов. Свойства керамических таблеток приведены в таблице 1.

Увеличение температуры обжига существенно не влияет на размер частиц порошков, но приводит к уменьшению удельной поверхности. Наибольшая раз-

ность плотностей до и после спекания наблюдается у таблеток, спрессованных из порошков с $T_{\text{обжига}} = 200$ и 600°C , наибольшую плотность после спекания имеет образец $T_{\text{обжига}} = 800^{\circ}\text{C}$, для него также характерна наименьшая пористость. Наибольшая пористость наблюдается у образца $T_{\text{обжига}} = 1000^{\circ}\text{C}$, скорее всего, он не спекся полностью.

Таблица 1 – Зависимость свойств порошков и таблеток от температуры обжига порошков

| Тобжига, °C | Порошки | | | Таблетки | | |
|-------------|----------|----------|---|---------------------------------|------------------------------|---------------|
| | D90, мкм | D50, мкм | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | Плотность прессованных таблеток | Плотность спеченных таблеток | Пористость, % |
| 1000 | 38,4 | 2,3 | 11,69 | 3,25 | 3,41 | 11,1 |
| 800 | 13,2 | 1,7 | 46,03 | 2,50 | 3,71 | 7,7 |
| 600 | 24,6 | 2,6 | 93,87 | 2,17 | 3,62 | 8,3 |
| 400 | 22,6 | 1,9 | 185,02 | 2,04 | 3,12 | 8,7 |
| 200 | 22 | 2,5 | 256,20 | 1,89 | 3,58 | 9,1 |

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 23.10.2017 г. № 14.581.21.0028 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58117X0028), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

1. High-temperature thermal properties of yttria fully stabilized zirconia ceramics, Song Xiwen, Xie Min, Zhou Fen [et al.] // Journal of rare earths (2011).
2. Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П. и др., Керамика для машиностроения, Научтехлитиздат (2003).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ

Жиренкина Н.В.*, Машковцев М.А., Обабков Н.В., Буйначев С.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: nina_zhirenkina@mail.ru

THE INFLUENCE OF PRECIPITATION CONDITIONS ON $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ POWDERS PROPERTIES

Zhirenkina N.V., Mashkovtsev M.A., Obabkov N.V., Buynachev S.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The influence of the primary sol formation on zirconium oxide powders properties was investigated.

Керамические материалы на основе оксида циркония обладают такими характерными свойствами, как низкая теплопроводность, высокий коэффициент термического расширения, высокая термостойкость, высокая прочность, высокая вязкость разрушения и высокое сопротивление термального удара. Такие отличительные свойства позволяют использовать материалы в качестве теплозащитного покрытия, режущего инструмента, огнеупоров [1].

Порошки на основе оксида циркония для приготовления керамики синтезируют различными методами [2]. При использовании метода соосаждения важно определять влияние условий синтеза, на получение порошков с требуемыми свойствами.

Порошки ZrO_2 -7% Y_2O_3 получали методом осаждения, для этого использовали раствор нитратов металлов и водный раствор аммиака. Осаждение вели путем одновременного дозирования кислого раствора металлов и водного раствора аммиака в общий объем реактора при постоянном значении $\text{pH}=8$. Затем проводили гидротермальную обработку при 130°C , фильтрацию, сушку при 120°C и обжиг при 800°C – образец 1. Синтез образца 2 проводили также, как и у образца 1, однако перед осаждением в азотнокислый раствор вводили ионы с последующим нагревом до 60°C для образования золя по технологии, изложенной в патенте [3]. Для образца 3 золь перед осаждением формировали путем полимеризации раствора нитратов соответствующих металлов при 80°C с последующим введением SO_4^{2-} ионов.

В таблице 1 приведены результаты анализа гранулометрического состава и значения удельной поверхности образцов.

Показано, что синтез при постоянном $\text{pH}=8$ с последующей гидротермальной обработкой, приводит к получению частиц большого размера с низкой удельной поверхностью. Дополнительная стадия получения предварительного

золя приводит к образованию частиц с меньшей степенью агрегации и высоким значением удельной поверхности. Наблюдаемые различия в свойствах были объяснены изменением механизма нуклеации с гомогенной на гетерогенную при наличии частиц гидроксосульфата цирконила, а также за счет взаимодействия SO_4^{2-} ионов с гидратированной окисью циркония, приводящего к образованию поверхностных гидроксосульфатов, разложение которых при термической обработке приводит к разрушению агрегатов.

Таблица 1 – Гранулометрический состав и удельная поверхность образцов

| Образец | Размер частиц, мкм | | | Удельная поверхность, м ² /г |
|---------|--------------------|-------|-----------------|---|
| | D50 | D90 | D _{ср} | |
| 1 | 68,9 | 276,8 | 113,5 | 29,0 |
| 2 | 14,5 | 56,3 | 22,9 | 73,0 |
| 3 | 2,9 | 25,5 | 9,8 | 79,5 |

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 23.10.2017 г. № 14.581.21.0028 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58117X0028), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

1. Synthesis and characterization of nano-sized zirconia powder synthesized by single emulsion-assisted direct precipitation / Navin Chandra, Deepesh Kumar Singh, Meenakshi Sharma. et al. (2010)
2. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications / Dilip Sundaram, Vigor Yang, Richard A. Yetter (2017)
3. Патент JP2010143813 Ike Naoki, Satobi Mineo, Zirconium oxide, precursor of the same and method for producing them (2010)

ДЕКОЛОРАЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Богатов Н.А.

МГТУ им. Н.Э. Баумана г. Москва, Россия

E-mail: nikitabogatov@list.ru

DECOLOURATION WITH ASCORBIC ACID UNDER EXTERNAL INFLUENCES OF METHYLENE BLUE

Bogatov N.A.

BMSTU, Moscow, Russia

The present work is devoted to the study of the enzymatic activity of thiazine dyes under external action. Discoloration of methylene blue with ascorbic acid under external influence. Experimental data are obtained for the dependence of the decolorization reaction rate on the mixing rate.

На кафедре Химии МГТУ им. Н.Э. Баумана исследуется влияние внешних энергетических воздействий на реакционную способность тиазиновых красителей, обладающих ферментативной активностью. В настоящее время в качестве представителя тиазиновых красителей взят метиленовый голубой.

Экспериментально установлено, что при термических и ультразвуковых воздействиях димерная и мономерная формы метиленового голубого претерпевают заметные изменения. В поле инфразвуковых воздействий ни одна из форм метиленового голубого практически не претерпевают изменения. Однако известно, что метиленовый голубой обесцвечивается - превращается в лейкоформу – под действием аскорбиновой кислоты. На основании полученных нами результатов, предпринято исследование влияния внешних энергетических воздействий на скорость реакции обесцвечивания тиазинового красителя – метиленового голубого при взаимодействии с аскорбиновой кислотой.

Исследования методом абсорбционной спектроскопии показали существенные изменения скорости реакции взаимодействия метиленового голубого с аскорбиновой кислотой. Добавление 0,1 г аскорбиновой кислоты в 50 мл водного раствора метиленового синего по-разному влияет на скорость обесцвечивания димерной и мономерной форм красителя. Через 2 минуты после смешивания разница оптических плотностей (по сравнению с начальными значениями) составила относительно начальной оптической плотности: у мономера – 0,634, у димера – 0,372 (61,4%). Если перемешивания усиливать внешним воздействием. В зависимости от скорости перемешивания ($400-1200 \text{ мин}^{-1}$) на магнитной мешалке для димера и мономера получаются принципиально разные результаты. Наблюдается существенные различия в поведении димерной и мономерной форм красителя метиленового голубого. Из зависимостей, приведенных на рисунке 1, видны тенденции изменения скорости реакции от скорости перемешива-

ния. Для разных форм красителя обнаруживается максимальный экстремум изменения оптической плотности при различной скорости перемешивания: для димера при 700 мин^{-1} , для мономера при 1100 мин^{-1} .

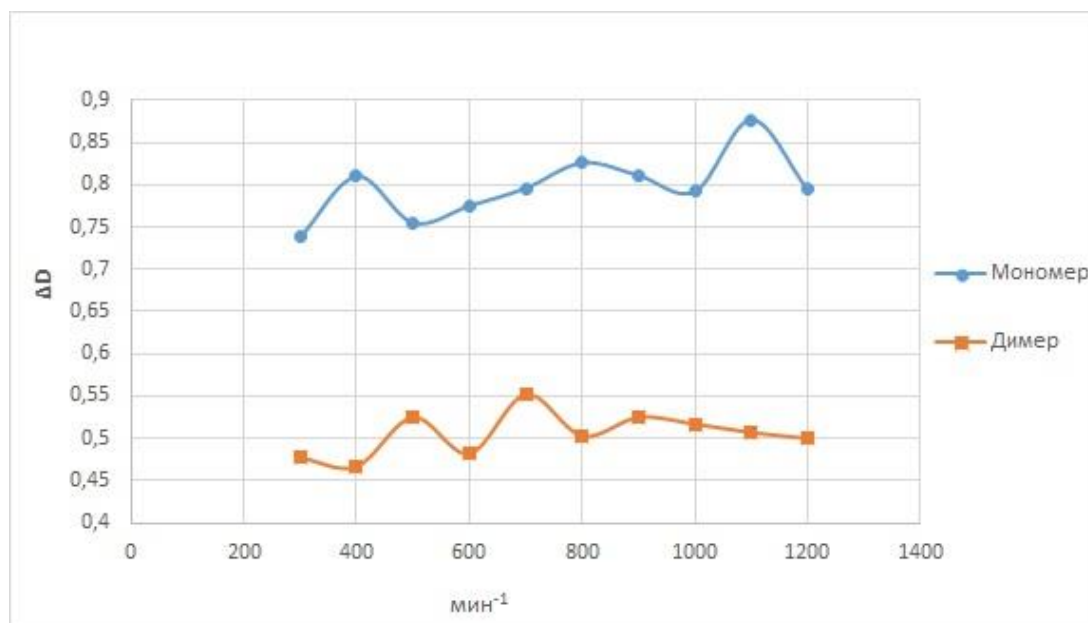


Рис.1 Влияние скорости перемешивания на обесцвечивание различных форм красителя метиленового голубого

Полученные результаты свидетельствуют о различии поведения димерной и мономерной форм тиазинового красителя. при энергетическом внешнем воздействии.

Наблюдается различие в поведении димерной и мономерной форм тиазинового красителя метиленового голубого в поле энергетических внешних воздействий.

Обнаружен экстремальный характер зависимостей скорости обесцвечивания метиленового голубого в реакции с аскорбиновой кислотой.

Установлено, что димерная и мономерная формы красителя имеют максимальный экстремум изменения оптической плотности при различной скорости перемешивания.

1. Богатов Н.А., Болдырев В.С., Изменение состояния метиленового голубого в поле низкочастотных воздействий, в сборнике: ИННОВАЦИИ В ХИМИИ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ Материалы VIII научной конференции молодых ученых, С. 715, (2017)
2. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И., Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий, ДАН. Т. 446. № 4. С. 466-470. (2012)

УДАЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ КЕКОВ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА

Крицкий А.В., Каримов К.А., Серков К.В.

Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия.

E-mail: a.v.kritsky@urfu.ru

REMOVAL OF IRON FROM LEACHING RESIDUE AFTER POX LEACHING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATES

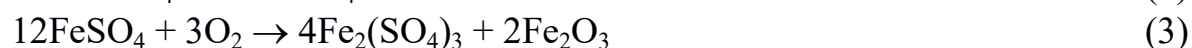
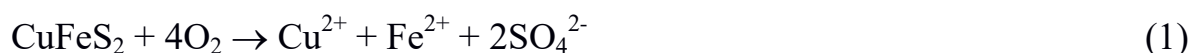
Kritskii A.V., Karimov K.A., Serkov K.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia.

Ural enrichment plants processing copper-porphyry deposits are obtained concentrates of the following chemical composition, %: 21.5 Cu, 0.1 Zn, 26.59 S, 24.52 Fe, 0.05 Pb, 0.04 Ni, 16.28 SiO₂. Previous studies confirmed the possibility of processing such concentrates using oxidative autoclave leaching at different temperature parameters. The leaching residue contain the following compounds, %: 55 Fe₂O₃, 40 SiO₂, 4 MeS₂ / MeS. This paper present the results on purification of leaching residues from iron, and the preparation of monosyllables.

Химический смысл высокотемпературного автоклавного выщелачивания описывается реакциями 1 - 4. Кек выщелачивания составляет 55 - 63 % от массы исходной навески халькопиритного концентрата и, преимущественно состоит из оксидов кремния и железа, а кроме того, содержит благородные металлы (Ag, Au) [4].

Исследовали доизвлечение железа кек растворами серной кислоты с последующим его выделением в самостоятельный продукт. Предлагаемый процесс описывается реакциями 5 - 6.



Изучали влияния температуры, начальной концентрации серной кислоты, скорости перемешивания и отношения Ж:Т на степень извлечения железа.

Для проведения экспериментов использовали кек автоклавного выщелачивания халькопиритного концентрата, полученный при оптимальных параметрах

[2], %: 55 Fe₂O₃, 40 SiO₂, 4 MeS₂/MeS. Получены результаты экспериментов по растворению железа в атмосферных и автоклавных условиях (таблица 1).

Таблица 1 - Условия и результаты экспериментов

| C _{H2SO4} , г/дм ³ | t, °C | Продолжительность, мин. | Вращения мешалки, об/мин | Аэрация | Ж:Т | Извлечение Fe, % |
|---|-------|----------------------------|--------------------------------|---------|-----|---------------------|
| Атмосферное выщелачивание | | | | | | |
| 290 | 90 | 240 | 600 | - | 10 | 94,8 |
| 246 | 90 | | 800 | - | | 86,4 |
| 256 | 90 | | 600 | + | | 85,15 |
| 246 | 60 | | 600 | - | | 30,28 |
| 253 | 90 | | 600 | - | | 85,14 |
| Автоклавное выщелачивание | | | | | | |
| 145 | 120 | 120 | 800 | - | 10 | 81 |
| 160 | 130 | | 800 | - | 10 | 99,1 |

Установлено, что основным фактором влияния на скорость растворения железа является концентрация H₂SO₄. Остальные параметры, такие как продолжительность, V вращения перемешивателя, присутствие аэрации - оказывают незначительное влияние на результат эксперимента. Определена зависимость скорости растворения при различных концентрациях H₂SO₄ в растворе.

Метод автоклавной очистки значительно ускоряет процесс растворения железа. За два часа железо полностью извлекается из кека, при этом, концентрируя в нерастворенном остатке оксиды кремния и благородные металлы. Методом атомной адсорбции были подтверждены конечные содержания благородных металлов на уровне - 20 - 25 г/т Au и 200 - 250 г/т Ag. Выход по кеку составляет 30%, основным соединением которого является оксид кремния (~95 %). Целесообразно извлечь благородные металлы кека и, далее, использовать материал в стекольной или строительной промышленности. Железо необходимо осаждать из раствора выщелачивания (конечная концентрация ~ 30 г/дм³) и поставлять на продажу потребителю, как полупродукт высокой чистоты.

1. Алтушкин И.А., Череповицын А.Е., Король Ю.А. Практическая реализация механизма устойчивого развития в создании и становлении горно-металлургического холдинга медной отрасли России. - М. : Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. - 232 с.
2. Крицкий А.В., Каримов К.А., Набойченко С.С. Высокотемпературное автоклавное выщелачивание халькопиритного концентрата. Цветные металлы и минералы - 2017 - IX международный конгресс и выставка. Сборник докладов девятого международного конгресса «Цветные металлы и минералы - 2017». XI

- конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов. Раздел I. Красноярск. 2017. с. 1089 - 1091
3. Крицкий А.В., Каримов К.А., Набойченко С.С. Низкотемпературное автоклавное выщелачивание халькопиритного концентрата. Цветные металлы и минералы - 2017 - IX международный конгресс и выставка. Сборник докладов девятого международного конгресса «Цветные металлы и минералы - 2017». XI конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов. Раздел I. Красноярск. 2017. с. 1081 - 1083.
 4. Набойченко С.С., Шнеерсон Я.М., Калашникова М.И., Чугаев Л.В.. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. - Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. - Т.2. - 612 с.

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ХАЛЬКОПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КАК МЕТОД ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Крицкий А.В., Каримов К.А., Серков К.В.

Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия.

E-mail: a.v.kritsky@urfu.ru

MILLING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATES AS A LEACHING ACCELERATION METHOD

Kritskii A.V., Karimov K.A., Serkov K.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia.

Ural enrichment plants processing copper-porphyry deposits are obtained concentrates of the following chemical composition, %: 21.5 Cu, 0.1 Zn, 26.59 S, 24.52 Fe, 0.05 Pb, 0.04 Ni, 16.28 SiO₂ [1]. Previous studies [2,3] confirmed the possibility of processing such concentrates using oxidative autoclave leaching at different temperature parameters. In this paper, method of leaching process intensifying through preliminary grinding the material to a size of 90% of the class - 13 μ m is presented.

Химический смысл процесса высокотемпературного окислительного автоклавного выщелачивания описывается реакцией 1. В предшествующих исследованиях [2,3] были определены оптимальные параметры процесса: $t = 190-200$ °C, $P_{O_2} = 0,4-0,6$ МПа, $C_{H_2SO_4} = 0-15$ г/дм³. Уже за 120 минут удается извлечь до 98% Cu в раствор выщелачивания при отношении Ж:Т = 6. Остаток выщелачивания составляет 55 – 63% от массы исходной навески халькопиритного концентрата.

Рядом авторов [4,5] исследовалось влияние тонины помола на скорость растворения различных материалов, содержащих цветные металлы, и, в большинстве случаев получен положительный эффект. Несмотря на высокую произво-

длительность процесса высокотемпературного АОВ, отмеченную ранее, было решено использовать такой метод для интенсификации процесса.



Доизмельчение исходного концентрата (90% класса - 80 мкм) проводили в стержневой мельнице мокрого помола при стержневой нагрузке 19 грамм стержней на 1 грамм материала. В зависимости от продолжительности процесса измельчения получили следующее распределение материала по фракциям: 30 мин (90% - 19 мкм), 60 мин (90% - 15,5 мкм), 90 мин (90% - 13 мкм), 120 мин (90% - 12,5 мкм).

Результаты высокотемпературного автоклавного выщелачивания представлены на рисунке 1.

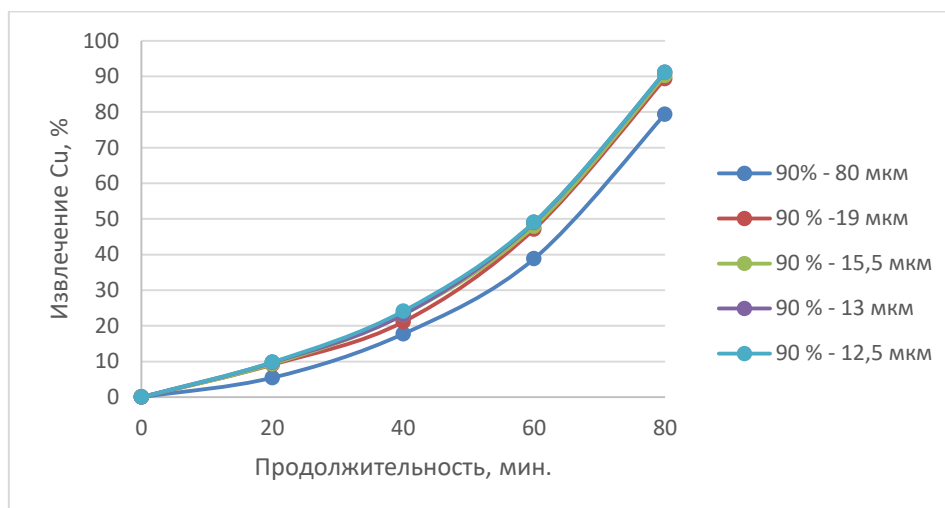


Рис. 1. Зависимость извлечения меди от продолжительности эксперимента при использовании измельченного материала.

Измельчение материала значительно влияет на скорость выщелачивания халькопиритного концентрата. За равный промежуток времени, извлечение меди из материала с крупностью частиц 90 % - 19 мкм на 10 % превышает показатель извлечения недоизмельченного материала и составляет 88 %. Однако, выщелачивание материала меньшей крупности существенно не поднимает степень перехода меди в раствор.

1. Алтушкин И.А., Череповицын А.Е., Король Ю.А. Практическая реализация механизма устойчивого развития в создании и становлении горно-металлургического холдинга медной отрасли России. - М. : Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. - 232 с.
2. Крицкий А.В., Каримов К.А., Набойченко С.С. Высокотемпературное автоклавное выщелачивание халькопиритного концентрата. Цветные металлы и минералы - 2017 - IX международный конгресс и выставка. Сборник докладов де-

- вятого международного конгресса «Цветные металлы и минералы - 2017». XI конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов. Раздел I. Красноярск. 2017. с. 1089 - 1091
3. Крицкий А.В., Каримов К.А., Набойченко С.С. Низкотемпературное автоклавное выщелачивание халькопиритного концентрата. Цветные металлы и минералы - 2017 - IX международный конгресс и выставка. Сборник докладов девятого международного конгресса «Цветные металлы и минералы - 2017». XI конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов. Раздел I. Красноярск. 2017. с. 1081 - 1083.
 4. Farhad Khorramshahi Mohammadabad, Sina Hejazi, Jalil Vahdati khaki, Abolfazl Babakhani. Mechanochemical leaching of chalcopyrite concentrate by sulfuric acid. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, April 2016, Volume 23, Issue 4, pp 380–388.
 5. M.Sh. Bafghi, A.H. Emami, A. Zakeri. Effect of Specific Surface Area of a Mechanically Activated Chalcopyrite on Its Rate of Leaching in Sulfuric Acid-Ferric Sulfate Media. Metallurgical and Materials Transactions B, October 2013, Volume 44, Issue 5, pp. 1166–1172.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ОБРАЗЦОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Сухорукова О.Л.*, Абрамов А.В., Васильева Н.Л.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: olyadegtyaryova@yandex.ru

DETERMINATION THE COMPOSITION OF VEGETAL MATERIALS BY XRF

Sukhorukova O.L.* , Abramov A.V., Vasilyeva N.L.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The analysis of vegetal materials is an important task for environmental monitoring. Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry was applied to quantitative determination of Al, Ca, Cl, K, Mg, N, Na, P, S, Si, B, Ba, Br, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Zn in samples of grass mixtures, birch leaves and pine needles.

Для повышения эффективности экологического мониторинга Челябинской и Свердловской областей разработана методика количественного определения в растительных образцах 23 элементов: Al, B, Ba, Br, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, Zn. В качестве метода анализа предложен рентгенофлуоресцентный анализ.

Объектом анализа в данной работе являлся материал листьев березы, травосмеси и хвой сосны, отобранный в различных городах Свердловской и Челябинской областей.

Для расчета результатов анализа выбран метод прямого внешнего стандарта с использованием государственных стандартных образцов листьев березы (ЛБ-1 (ГСО № 8923–2007)) и травосмеси (Тр-1 (ГСО № 8922–2007)).

В качестве пробоподготовки выбран метод прессования. Предварительно прессовалась подложка из специального материала «Voreox». Далее проба растительного материала засыпалась в полученную подложку и прессовалась. Перед прессованием проба сушилась, сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу, после чего измельчалась и гомогенизировалась в шаровой мельнице.

Для каждого элемента были выбраны: аналитические линии, кристалл-анализатор и детектор. Предпочтения отдавались самым интенсивным K_{α} -линиям – для легких элементов и L_{α} -линиям – для тяжелых элементов, поскольку объект анализа – это многокомпонентная система, кроме того, содержания большинства компонентов крайне низкие.

Для определения оптимальных условий возбуждения линий элементов проведен ПФЭ 2^2 , в котором для каждого элемента в качестве параметра оптимизации выбрано среднеквадратическое отклонение аналитического сигнала, в качестве факторов – напряжение и сила тока. Эксперимент проводился для элементов с низкими содержаниями в пробах: Ba, Br, Cr, Cu, Na, Ni, Rb, Sr, Ti.

На заключительном этапе произведена оценка метрологических показателей методики анализа согласно РМГ 61-2010, установлены воспроизводимость, правильность и точность определения содержания каждого аналита.

Необходимо отметить, что данная методика является универсальной и подходит для анализа разных растительных объектов независимо от их ареала, поскольку они подобны по матричному и структурному составу.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ U, Cr, Mn, Fe, Ni, Mo В ХЛОРИДНЫХ ПЛАВАХ

Саркисова А.С.^{*}, Шибитко А.О., Сухорукова О.Л., Абрамов А.В.,
Васильева Н.Л., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: annasarkisova2016@gmail.com

DEVELOPMENT OF THE TECHNIQUE FOR U, Cr, Fe, Ni, Mo, Mn DETERMINATION IN CHLORIDE MELTS BY X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

Sarkisova A.S.^{*}, Shibitko A.O., Sukhorukova O.L., Abramov A.V.,
Vasilyeva N.L., Rebrin O.I.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

A technique for U, Cr, Fe, Ni, Mo, Mn determination in chloride melts by X-ray fluorescence analysis was developed. Optimal X-ray spectra excitation and registration conditions were experimentally selected. Using this technique of salt melts chemical analysis, the uranium concentration was determined before and after corrosion tests. The corrosion rate of various metal alloys samples was estimated.

Хлоридные солевые системы на основе NaCl–KCl–UCl₃ являются перспективными средами для организации пирохимической технологии переработки облученного ядерного топлива, а также могут быть рассмотрены в качестве среды активной зоны в жидкосолевом реакторе. Одной из основных проблем реализации данных проектов является отсутствие стойких конструкционных материалов. Активно ведутся исследования коррозионных свойств различных сплавов и сталей в хлоридных солевых системах на основе NaCl–KCl–UCl₃. В связи с этим возникла необходимость в химическом анализе данных солей до и после коррозионных испытаний для определения количества продуктов коррозии, перешедших в расплав, установления очередности и скорости растворения отдельных компонентов сталей и сплавов, определения скорости и механизмов коррозии материалов. По причине отсутствия методик одновременного определения урана и микропримесей в системах NaCl–KCl–UCl₃ разработана методика рентгеноспектрального флуоресцентного (РСФА) определения содержания U, Cr, Mn, Fe, Ni и Mo в исследуемой солевой системе.

Анализ хлоридных плавов проводили с использованием волнового спектрометра «ARL ADVANT’X 4200» (Thermo Scientific). Для построения градуировочных зависимостей приготовлены порошкообразные смеси хлоридов и оксидов определяемых элементов. Из полученных смесей изготовили 10 образцов сравнения для реализации метода внешнего стандарта.

Произведена оценка метрологических характеристик разрабатываемой методики анализа урансодержащих хлоридных солей согласно РМГ 61-2010. Проведена оценка содержания урана в плавах независимым методом анализа – спектрофотометрией. Результаты независимого метода анализа подтвердили правильность разработанной методики по определению урана в солевых плавах методом РСФА. С помощью разработанной методики определили содержание примесей в партии плавов после коррозионных испытаний. По этим данным рассчитали скорость коррозии исследуемых сплавов в хлоридных солевых системах, полученные данные имеют хорошую сходимость с результатами определения скоростей коррозии гравиметрическим методом.

ПОВЕДЕНИЕ РУТЕНИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Осипенко А.А.^{*}, Волкович В.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: vida1995@yandex.ru

RUTHENIUM BEHAVIOUR IN ALKALI CHLORIDE MELTS

Osipenko A.A.^{*}, Volkovich V.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electrochemical behavior and speciation of ruthenium was investigated in the melts based on alkali chloride eutectics: LiCl–KCl and LiCl–KCl–CsCl. Cyclic, square wave and differential pulse voltammetry were employed to study electrochemical processes in ruthenium containing melts and electronic absorption spectroscopy was used to assess ruthenium speciation.

Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов являются рабочими средами в пироэлектрохимических технологиях переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Рутений является одним из продуктов деления (ПД), присутствующих в ОЯТ. Выход рутения достаточно высок, так в ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах с выгоранием 40 ГВт·сут/т содержится 2,8 кг Ru на тонну урана. В оксидном ОЯТ рутений присутствует в основном в виде компонента металлических включений благородных ПД; в карбидном – в виде смешанного карбида U_2RuC_2 и интерметаллида URu_3 ; в нитридном – в элементарном виде, а также в составе интерметаллидов $CeRu_2$ и URu_3 . Таким образом, на стадии растворения ОЯТ возможен переход рутения в рабочий электролит и информация об ионно-координационном состоянии рутения, его электрохимических и окис-

лительно-восстановительных свойствах необходима для разработки и оптимизации процессов разделения делящихся материалов и ПД.

В работе было исследовано поведение рутения в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl–KCl и LiCl–KCl–CsCl. Рутений в электролит вводили в виде безводного трихлорида. В качестве методов исследования электрохимического поведения соединений рутения использовали циклическую, квадратно-волновую и дифференциально-импульсную вольтамперометрию. Пример циклических вольтамперограмм, полученных в рутенийсодержащем расплаве, представлен на рис. 1. Для оценки ионно-координационного состояния рутения в расплаве использовали метод высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения. Анализ спектральных кривых показал, что рутений(III) в расплаве образует шестикоординированные комплексные ионы RuCl_6^{3-} .

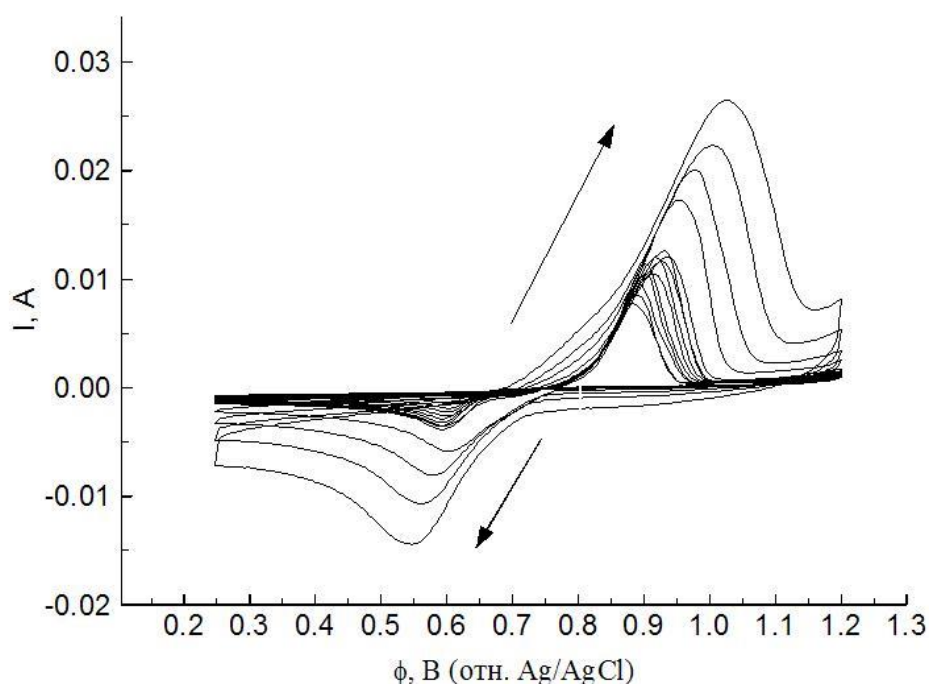


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве на основе эвтектической смеси LiCl–KCl, содержащей RuCl_3 . $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$, площадь рабочего электрода $0,32\text{ см}^2$, скорость поляризации рабочего электрода варьировали от 0,01 до 2 В/с (направление изменения вольтамперограмм указано стрелками).

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА-212 ИЗ РАСТВОРА ТОРИЯ

Пьянков А.А.^{*}, Бетенков Н.Д.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: artsnz@mail.ru

SELECTIVE SEPARATION OF BISMUTH-212 FROM THORIUM SOLUTION

Pyankov A.A.^{*}, Betenkov N.D.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Radioactive isotopes of bismuth-212,213 are the most promising for the therapy of many oncological diseases. Selective isolation of these radionuclides from solutions of thorium-232,229 is an important task of nuclear medicine. In this paper, one of the options for solving this problem is proposed.

Наибольшее распространение в ядерной медицине получил многостадийный способ выделения висмута-213 из раствора тория-229, включающий стадию отделения тория-229 от урана-233, затем стадию отделения актиния-225 от тория-229 и на последней стадии висмут-213 отделяют от актиния-225 [1]. Представляло интерес рассмотреть возможность непосредственного селективного выделения висмута-213 из раствора тория-229, а, возможно, и из раствора урана-233. Для моделирования этого процесса на первом этапе можно использовать раствор тория-232, приготовленного из выдержанной не менее 60 лет соли тория. В этом случае в ряду тория-232 (рис. 1,а) существует вековое радиоактивное равновесие и активности всех радионуклидов этого ряда равны друг другу.

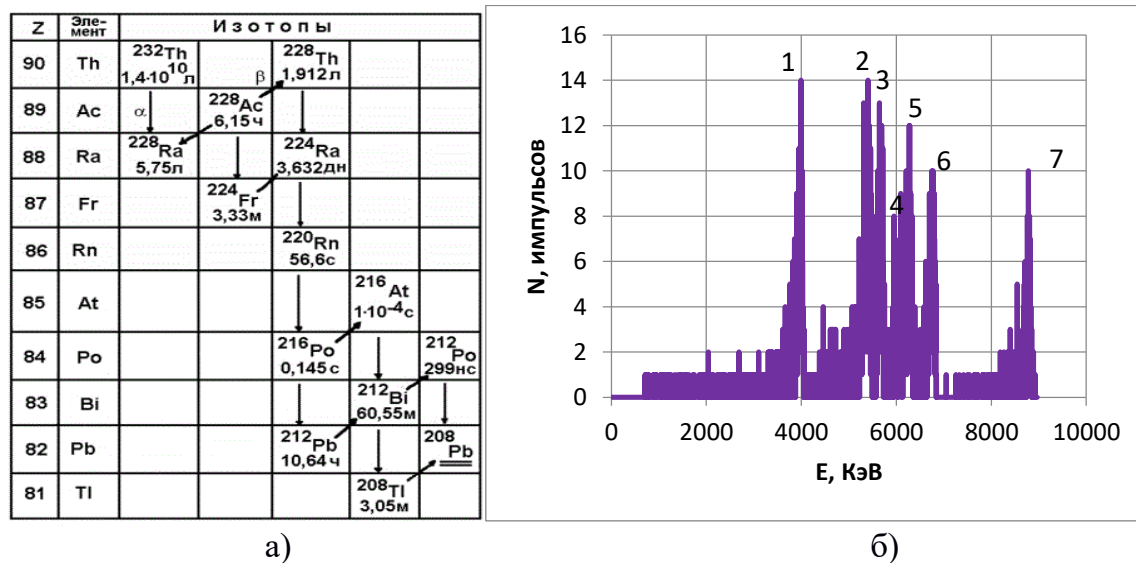


Рис. 1. а) Семейство Th-232 [3], б) альфа-спектр 20 мкл раствора тория-232 (цифрами отмечены ППП: 1 – Th-232; 2 – Th-228; 3 – Ra-224; 4 – Bi-212; 5 – Rn-220; 6 – Po-216; 7 – Po-212)

Как видно из рис. 1,а в ряд тория-232 входят большое количество разнообразных радионуклидов альфа- и бета-излучателей, включая висмут-212. Последний изотоп относится к числу семи радионуклидов альфа- излучателей, входящих в ряд тория-232, и также считается перспективным для терапии онкологических заболеваний. На рис. 1,б приведен альфа-спектр аликвоты раствора тория-232, из которого видно, что в спектре присутствуют пики полного поглощения (ППП) всех семи радионуклидов альфа- излучателей, входящих в ряд тория-232.

Для выделения висмута-212 из раствора тория-232 использовали рекомендации работы [2]

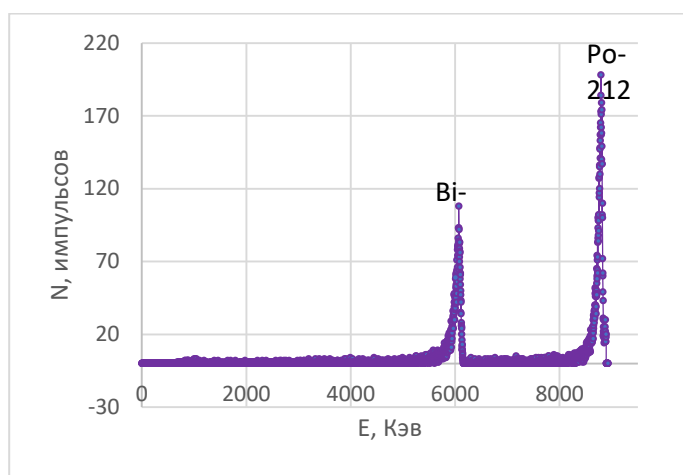


Рис.2. Альфа-спектр концентрата Bi-212, выделенного из раствора тория

Приведенный на рис. 2 альфа-спектр свидетельствует о высокой селективности выделения Bi-212 из раствора тория. В докладе приведены количественные характеристики селективности выделения Bi-212 из раствора тория, полученные в результате многократного повторения сорбционно-хроматографического выделения Bi-212.

1. A. Morgenstern, F. Bruchertseifer, C. Apostolidis. Bismuth-213 and Actinium-225 – Generator Performance and Evolving Therapeutic Applications of Two Generator-Derived Alpha-Emitting Radioisotopes. *Current Radiopharmaceuticals*, 2012, v. 5, p. 221-227.
2. Н. Д. Бетенеков, Е. И. Денисов, А.Н. Васильев, С. В. Ермолаев, Б. Л. Жуйков. Перспективы создания Ac-225/Bi-213 генератора с использованием гидроксидных неорганических сорбентов. *Радиохимия* (в печати).
3. Бекман И.Н. *Радиохимия*. 1998. 40. С. 150.

ИСТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ ЧЕРЕЗ БОКОВЫЕ СТЕНКИ В СТРУЙНО-ПЛЕНОЧНЫХ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ

Хафизова А.И.*, Дмитриева О.С., Круглов Л.В.

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

*E-mail: aliyahi@mail.ru

FLOW OF FLUID THROUGH THE SIDE WALL IN THE JET-FILM CONTACT DEVICES

Khafizova A.I.*, Dmitrieva O.S., Kruglov L.V.

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

The results of the flow of liquid through the walls of a jet-film contact device are presented.

Сложно представить крупное химическое предприятие без применения системы оборотного водоснабжения, позволяющей значительно сократить общее потребление воды. Для этих целей используются вентиляторные градирни, имеющие ряд достоинств – компактность, высокий и устойчивый эффект охлаждения, возможность регулирования этого эффекта, унос воды весьма незначителен. Существенным недостатком является большой расход электроэнергии на поддержание работы вентилятора. Модернизация существующих конструкций контактных элементов градирен является одним из перспективных направлений повышения эффективности работы системы оборотного водоснабжения, т.к. охлаждение воды во многом зависит от охлаждающей способности оросителя, от равномерного распределения контактирующих фаз в объеме насадки [1].

В связи с этим возникает необходимость создания новых конструкций насадок, обеспечивающих высокий тепло- и массообмен и малое гидравлическое сопротивление. При изучении существующих конструкций контактных устройств авторы пришли к выводу, что эффективными являются струйно-плёночные контактные устройства (патент № 165690 РФ). Они обеспечивают наибольший эффект охлаждения оборотной воды, меньший капельный унос и меньшее гидравлическое сопротивление.

В ходе исследований выявлено, что в боковых стенках струйно-плёночных контактных устройств необходимо выполнить отверстия, через которые будут проходить струи жидкости. Отверстия помогают варьировать среднерасходную скорость движения жидкости по высоте устройства. От взаимного расположения отверстий в поверхности стенки меняется траектория движения струй. Если расположить отверстия конструктивно грамотно, будет наблюдаться пересечение струй, что приводит к интенсивному перемешиванию жидкости. На рисунке 1 представлено истечение струй через отверстия. Видно, что три струи пересекаются в середине, соударяясь между собой. Уровень воды в контактном эле-

менте задается через h_4 ; h_1, h_2, h_3 – расположение отверстий в боковой стенке контактного устройства, м; b – ширина одного контактного элемента, м.

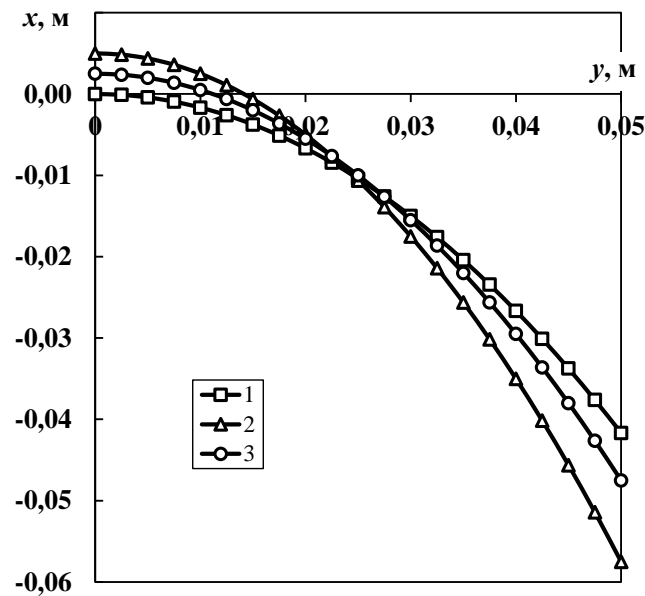


Рис. 1. Движение струй из отверстий через боковые стенки контактного устройства $b = 0,05$ м; $h_1 = 0,05$ м; $h_2 = 0,025$ м; $h_3 = 0,0025$ м; $h_4 = 0,015$ м.

Установка вертикальных перегородок в устройстве позволяет повысить массообменную эффективность устройства, за счет того, появляется новая зона взаимодействия потока газа и жидкости. При столкновении струй жидкости с перегородкой будут образовываться брызги, что позволит увеличить поверхность контакта фаз и теплообмен между ними.

Таким образом, наличие струй позволит существенно увеличить пропускную способность и эффективность струйно-пленочных контактных устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60081 мол_а_дк.

1. Алимова Л.А. Применение численного метода для исследования гидродинамики градирни, Молодой ученый, №8, С. 172-174 (2016).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СИДЕРИТА МЕТОДОМ РСФА

Кашапова Ю.М., Липина Е.С., Сухорукова О.Л., Кириллов Е.В.,
Абрамов А.В., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: julkash218@gmail.com

DETERMINATION OF THE BASE COMPOSITION OF SIDERITE BY WDXRF

Kashapova J.M., Lipina E.S., Sukhorukova O.L., Kirillov E.V.,
Abramov A.V., Rebrin O.I.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

WDXRF spectrometry was used to determine the concentration of Fe and other elements in a sample of siderite mineral. The reference materials (RMs) were produced by analytes sorption from solutions with known concentration. Control of RMs composition was performed by ICP-MS method, analyzing solutions before and after sorption process. The statistical data processing and metrological parameters evaluation were carried out.

Характерной особенностью сидеритовой руды является наличие в ней магния, который затрудняет процессы плавления и получения железа. Для эффективной реализации технологии получения железа из сидерита гидрометаллургическим методом требуется разработка методики анализа исходного сидерита и получаемого концентрата на разных этапах переработки.

Для реализации данной методики предложено использовать метод рентгено-спектральной флуоресцентной спектроскопии (РСФА). Это быстрый высокоточный метод, позволяющий эффективно определять макро- и микрокомпоненты в порошках.

Для достижения универсальности методики исходный сидерит и получаемый концентрат требуется измельчить и подвергнуть прокалке для перевода карбонатных и иных фаз в оксидные. В связи с этим отработана процедура измельчения и прокалки. Исходный сидерит необходимо измельчать в течение 5 мин с использованием гарнитуры из карбида вольфрама, скорость вращения 300 об./мин, конечный размер исходного сидерита – 20 мкм. Проба сидерита массой не более 100 г прокаливается при 800°C в течение трех часов.

В качестве аналитов заданы следующие элементы: Fe, Mg, Si, Al, Ca, K, Na, Ti, Cr, S.

Количественный химический анализ требует наличия стандартных образцов (СО). Разработка СО осуществлялась двумя путями: высокотемпературным растворением пробы во флюсе и смешиванием индивидуальных соединений, содержащих аналиты, с дальнейшей гомогенизацией смеси и запрессовыванием

ее в таблетку. Приготовлено десять СО, охватывающих широкий диапазон концентраций всех аналитов. Анализ реализован способом градуировочной зависимости.

Методика разрабатывалась на базе волнодисперсионного спектрометра «ARL ADVANT'X 4200W». Подобраны оптимальные условия возбуждения аналитических линий, произведен учет матричных влияний. Оценена неоднородность приготовленных СО, а также погрешность аттестованного значения СО. Определена точность определения аналитов с помощью разработанной методики.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЦИНКА ИЗ ПЫЛЕЙ ЭДП В АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Топоркова Ю.И.^{*}, Костина Д.А., Мамяченков С.В., Анисимова О.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: iulia.toporkova@gmail.com

ZINC LEACHING FROM ELECTRIC ARC FURNANCE DUSTS IN AMMONIUM CHLORIDE SOLUTIONS

Toporkova.Y.I.^{*}, Kostina D.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

A combined method for electric arc furnace dusts (EAFD) processing is considered in this paper. On the pretreatment stage EAFD is calcined in a Waelz furnace. And then waelzfume leached in NH_4Cl solutions at various conditions.

Поиск новых источников цинксодержащего сырья является актуальной проблемой в связи со снижением запасов цинксодержащих руд. Пыли, образующиеся в процессе производства стали, являются богатым источником цинка и свинца. Ежегодно в России образуется около 165 тыс. тонн пыли ЭДП (электродуговой плавки), которые на данный момент практически не перерабатываются.

Металлы в пыли представлены преимущественно в оксидной форме, однако могут присутствовать и в виде сульфатов, хлоридов, фторидов, карбонатов и силикатов. Цинк может быть связан с железом в форме труднорастворимого феррита цинка ZnFe_2O_4 [1]. Состав пылей ЭДП на различных предприятиях значительно отличается, что обуславливает наличие разнообразных способов их переработки.

Существуют пиromеталлургические способы переработки таких пылей: вельцевание, хлорирование, процессы Fastmet и Fastmelt [3]. Недостатками вы-

сокотемпературных методов являются высокий расход восстановителя, загрязнение окружающей среды и низкое качество получаемых продуктов. Также были исследованы щелочные, кислотные и автоклавные способы выщелачивания пылей ЭДП [2]. Основными недостатками большинства гидрометаллургических методов являются низкое извлечение цинка, агрессивность среды, необходимость очистки растворов от ионов хлора и фтора перед получением катодного цинка или его соединений.

В данной работе предложен метод выщелачивания возгонов. В качестве растворителя использовали аммиачно-хлоридные растворы с содержанием свободного аммиака, обеспечивающим pH на уровне 8-9.

Ориентировочный состав перерабатываемого материала, %: 25-60 Zn; 4-7 Pb; 4-12 Cl; 0,5-1,5 Fe; 1,5-3 Cd, 0,1-0,5 In. Выщелачивание проводили в нормальных условиях при различных параметрах. Отношение Ж:Т исследовали в диапазоне 10-20:1, концентрация хлорида аммиака 3-5М, концентрация свободного аммиака 1-2М. Удалось достичь извлечения цинка порядка 90% при Ж:Т=15:1, $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}=5\text{М}$, $C_{\text{NH}_3}=2\text{М}$. Полученные растворы пригодны для последующей переработки электрохимическими способами, с получением компактного цинка.

Таким образом, предлагаемая технология переработки пылей ЭДП позволяет достичь высоких показателей извлечения цинка, попутно извлечь свинец, устранить дополнительные стадии очистки растворов от хлоридов.

1. Leclerc N., Meux E., Lecuire J.-M., Journal of Hazardous Material, B91, 257 (2002)
2. Havlik, T., World of Metallurgy 57, 113 (2004)
3. Clelland J.M., Metius G.E. , Journal of the minerals, metals and materials Society, 8, 30 (2003).

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ГЕРМЕТИЧНОСТИ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ НА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ЯДЕРНОМ РЕАКТОРЕ ИВВ-2М

Маркова Ж.Д.^{*}, Дьяков А.А.¹, Воронина А.В.²

¹) Институт реакторных материалов, г. Заречный Свердловской области

²) Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: irm@irmatom.ru

METHODS OF TIGHTNESS CONTROL OF FUEL CLADDINGS ON THE IVV-2M NUCLEAR RESEARCH REACTOR

Markova Zh.D., Dyakov A.A.¹, Voronina A.V.²

¹) JNC "Institute of Nuclear Materials", Zarechny, Russia

²) Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The methods of checking the tightness of fuel claddings on the IVV-2M nuclear research reactor are described. The characteristics of method for determination of uranium-235 concentration are presented.

Целью контроля герметичности оболочек ТВЭЛОВ (КГО) является идентификация негерметичных ТВЭЛОВ и ТВС. Своевременное обнаружение разгерметизировавшихся ТВС обеспечивает выполнение всех необходимых процедур по обеспечению условий безопасной эксплуатации реакторной установки и принятие мер по устранению возможных нештатных ситуаций.

В настоящее время на реакторе ИВВ-2М КГО осуществляется четырьмя способами:

1. Прямой гамма-спектрометрический анализ проб теплоносителя. Измерения проводятся на γ -спектрометрической установке Det01 на базе анализатора GammaFast S5008 с полупроводниковым детектором GC1019.
2. Бета-радиометрический анализ. Метод β -радиометрии оперативен, но весьма груб, поскольку велик вклад активности нуклида коррозионного происхождения ^{24}Na .
3. Измерение скорости счета запаздывающих нейтронов (ЗН) в теплоносителе на выходе из каждой ТВС активной зоны, выполняемое на стенде КГО. Датчик ЗН – на основе счетчиков СНМ-16.
4. Определение концентрации урана-235 методом пластиковых трековых детекторов (ПТД).

Пробы теплоносителя отбираются из бака реактора, на выходе с ионообменных фильтров и из шахты-хранилища отработавших тепловыделяющих сборок.

Наиболее интересным для исследования из вышеизложенных способов КГО является определение концентрации урана-235 в теплоносителе методом ПТД. Этот метод обеспечивает высокую чувствительность и селективность определе-

ния урана. Предел обнаружения ^{235}U в теплоносителе не превышает значения $2 \cdot 10^{-12}$ г/см³, а ошибка - 20 %.

Изменения концентрации урана-235 в теплоносителе в период с 2014 по 2017 годы представлены на рисунке 1.

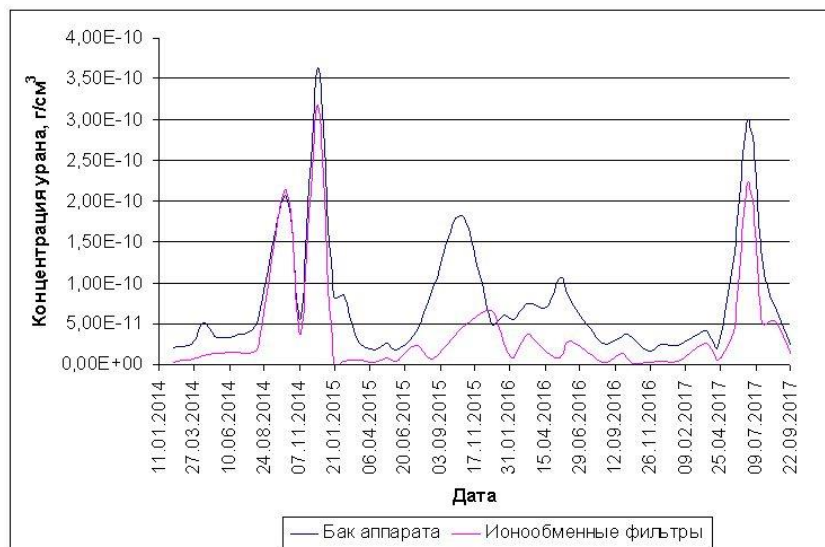


Рис. 1. Изменение концентрации урана-235 в теплоносителе бака реактора и на выходе ионообменных фильтров (данные 2014-2017 гг.)

Несмотря на такие очевидные преимущества описываемого метода как селективность и малый предел обнаружения урана, этот метод имеет ряд недостатков:

1. Метод не оперативен из-за необходимости облучения детекторов и проведения электрохимического травления;
2. Расчеты концентраций и других необходимых параметров (например, флюенс нейтронов, количество разрядных пятен) ведутся вручную, что приводит к увеличению статистической и систематической погрешности определения.

В настоящее время рассматриваются возможности модернизации этого процесса для упрощения проведения расчетов необходимых параметров. Для оцифровки ПТД и обработки получаемых изображений применяются методы фотографирования и апробируются различные компьютерные программы.

КГО твэлов на реакторе ИВВ-2М осуществляется четырьмя методами: гамма-спектрометрией, бета-радиометрией, измерением скорости счета запаздывающих нейтронов и определением концентрации урана-235 методом ПТД.

Метод ПТД селективен и имеет малый предел обнаружения урана. Тем не менее, этот метод определения концентрации урана-235 необходимо модернизировать. В настоящее время разрабатываются способы автоматизации этого процесса.

ОБНАРУЖЕНИЕ КАДМИЯ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Топко Б.Л., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: bogdantopko@gmail.com

DETECTION OF CADMIUM IN FOOD PRODUCTS BY THE METHOD OF EXCITATION OF ISOMERIC STATES

Topko B.L., Neshov F.G., Ryabukhin O.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Study of the possibility of detecting and determining the concentration of cadmium in food products by activating the isomeric state of ^{111m}Cd by $(\gamma, \gamma')^m$ reaction.

Кадмий относится к сильно ядовитым веществам, его смертельная доза для человека составляет 150 мг/кг массы тела. При этом более 90% всего кадмия, поступает в организм человека с пищей (суточное поступление 10-35 мкг). Как и многие другие тяжелые металлы, кадмий имеет отчетливую тенденцию к накоплению в организме - период его полувыведения составляет 10-35 лет [1].

Целью данной работы является исследование возможности обнаружения и определения концентрации кадмия в пищевых продуктах посредством активации изомерного состояния ^{111m}Cd в реакции $(\gamma, \gamma')^m$.

В настоящее время известно несколько десятков изотопов кадмия, при этом только восемь из них входят в естественный изотопный состав. Стабильными изотопами являются ^{106}Cd (1,25%), ^{108}Cd (0,89%), ^{110}Cd (12,49%), ^{111}Cd (12,8%), ^{112}Cd (21%), испытывающие бета-распад (с большим периодом полураспада) ^{113}Cd (12,22%), ^{114}Cd (28,73%), ^{116}Cd (7,49%) [2].

С точки зрения обнаружения кадмия удобно использовать ядра переходящие в изомерное состояние с достаточно большим периодом полураспада - это: ^{111m}Cd ($T_{1/2}=48,8$ мин); ^{113m}Cd ($T_{1/2}=14,1$ лет); ^{115m}Cd ($T_{1/2}=44,56$ дней) при этом только ^{111m}Cd образует изомерное состояние по реакции $(\gamma, \gamma')^m$ [3].

Таким образом, для регистрации кадмия путем формирования изомерного состояния с использованием гамма-излучения представляет интерес только одно изомерное состояние ^{111m}Cd (0.396 МэВ) имеющего характерные линии в спектре гамма-излучения изомерного состояния 150,8 кэВ и 245,4 кэВ [4].

На основе работы [1] был выделен ряд продуктов с повышенным содержанием кадмия: почки животных, рыба, консервированные продукты, какао-порошок. Перед облучением образцы подвергались процедуре сухой минерализации, в соответствии с ГОСТ-26929-94.

Для активации ядер кадмия использовалось тормозное излучение линейного ускорителя электронов УЭЛР-10-10С Инновационно-внедренческого центра ра-

диационной стерилизации УрФУ. Для формирования тормозного излучения с максимумом в спектре при энергии 1,3 МэВ использовалась конверсионная мишень из свинца толщиной 4 мм. Энергия и ток пучка электронов составили 10 МэВ и 1 мА. Для определения содержания кадмия использовался спектрометр на основе детектора из сверхчистого германия БДЕГ-40190. По характерным пикам 150,8 кэВ и 245,4 кэВ распада изомерного состояния, определялось количество кадмия в образце, с учетом времени прошедшего с момента облучения и процентной доли ^{111}Cd в естественном изотопном составе кадмия.

1. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Анализ пищевых продуктов, Изд-во Урал. Ун-та (2015).
2. Jagdish K. Tuli, Nuclear Wallet Cards, Brookhaven National Laboratory (2011).
3. Jean Blachot. Nuclear data sheets for A=113. CEA/IN2P3 Service de Physique Nucleaire CEA, B.P. 12 F-91680 Bruyeres-le-Chatel, France (2005).
4. Jean Blachot. Nuclear data sheets for A=111. CEA/IN2P3 Service de Physique Nucleaire CEA, B.P. 12 F-91680 Bruyeres-le-Chatel, France (2004).

ПОТЕНЦИАЛЫ ВЫДЕЛЕНИЯ УРАНА В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl

Мальцев Д.С.^{1*}, Волкович В.А., Иванов А.Б., Рыжов А.А.

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: d.s.maltcev@urfu.ru

DEPOSITION POTENTIAL OF URANIUM IN LiCl-KCl

Maltsev D.S.^{1*}, Volkovich V.A., Ivanov A.B., Ryzhov A.A.

¹⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Annotation. Electrochemical properties of uranium was determined in LiCl-KCl eutectic melt in wide temperature range of 400 – 800 °C.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение урана в эвтектическом расплаве хлоридов лития и калия. Определены потенциалы выделения урана на различных металлических катодах (W, Mo) в широком температурном интервале 400–800 °C.

На основании полученных экспериментальных данных определены температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов урана (III) и урана (IV) в температурном интервале 400–800 °C.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Мальцев Д.С.^{1*}, Волкович В.А., Иванов А.Б., Рыжов А.А., Морозов А.А.

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: d.s.maltcev@urfu.ru

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM IN CHLORIDE MELTS

Maltsev D.S.^{1*}, Volkovich V.A., Ivanov A.B., Ryzhov A.A., Morozov A.A.

¹⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Annotation. Electrochemical properties of zirconium was determined in LiCl-KCl eutectic melt in wide temperature range of 400 – 800 °C.

В данной работе исследовано электрохимическое поведение циркония в эвтектической смеси хлоридов лития и калия в температурном интервале 400–800 °C. В качестве основного метода исследования использовали метод циклической вольтамперометрии. В качестве рабочего электрода использовали вольфрамовый торцевой электрод, электрод сравнения – хлорид серебряный электрод и противоэлектрод из стеклоуглерода.

На основании полученных экспериментальных данных получены температурные зависимости условностандартных окислительно-восстановительных потенциалов ионов циркония в исследуемом расплаве в температурном интервале 400-800 °C.

На основании полученных циклических вольтамперограмм получены температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов Zr(IV) в расплаве LiCl-KCl в температурном интервале 400-800 °C.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕССЫ ВЕРТИКАЛЬНОЙ МИГРАЦИИ ^{137}Cs И ^{90}Sr В ПОЧВАХ

Захарова Т.С., Недобух Т.А.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: tane4ka4767@ya.ru

ANALYSIS OF THE FACTORS INFLUENCING THE PROCESSES OF VERTICAL MIGRATION OF ^{137}Cs AND ^{90}Sr IN SOILS

Zakharova T.S., Nedobukh T.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

It was found that the radionuclides falling on the surface of the soil moving deeper into the soil eventually. In this paper factors that affect vertical migration processes ^{137}Cs and ^{90}Sr are identified according to normative methods, and also the behavior of radionuclides in soils in dynamic and static conditions are studied.

Почва представляет собой органоминеральную систему, которая в зависимости от своего химического и минералогического состава обладает большей или меньшей способностью накапливать радионуклиды. Изучение поведения ^{137}Cs и ^{90}Sr , определяющего степень включения радионуклидов в циклы миграции в почвенно-поглощающем комплексе, остается актуальной проблемой в настоящее время.

Основными источниками радиоактивного загрязнения почв являются глобальные радиоактивные выпадения из атмосферы долгоживущих радионуклидов после ядерных испытаний, а также выбросы техногенных радионуклидов, связанные с работой предприятий ядерного топливного цикла. В результате выпадений радионуклиды аккумулируются в почве и включаются в биогеохимические циклы миграции. В почвах, характеризующихся высоким содержанием гумуса, обменных оснований, радионуклиды фиксируются прочнее. Легкий гранулометрический состав, повышенная кислотность почвенного раствора, избыточная увлажненность и отсутствие глинистых минералов в почве способствуют интенсивной вертикальной миграции радионуклидов по профилю почвы.

Цель исследований – определение основных характеристик почвы, которые влияют на процессы вертикальной миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr . В работе определены:

- гранулометрический состав – методом ситового анализа (ГОСТ 12536-2014);
- органическое вещество – методом спектрофотометрии (ГОСТ 26213-91);
- обменная емкость – методом титриметрии (ГОСТ 17.4.4.01-84);
- влагоемкость – гравиметрическим методом (ГОСТ 5180-84).
- кислотность – методом рН-метрии (ГОСТ 26483-85);

Методом инфракрасной спектrophотометрии определено наличие функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных, карбонильных, ароматических структур гуминовых и фульвокислот), которые позволяют молекулам почвы вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, активно участвовать в сорбционных процессах. Методом рентгенофлуоресцентного анализа определен состав минеральной составляющей почв.

В работе выявлены сорбционные характеристики образцов почвы в статических и динамических условиях в зависимости от pH, солевого фона, форм состояния радионуклидов. Описание процессов вертикальной миграции радионуклидов в почве проводили на основе закономерностей фронтальной и элюентной хроматографии.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИПТОФАНА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОМ

Хаблетдинова А.И. *, Зильберг Р.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

*E-mail aigulik17@mail.ru

VOLTAMPEROMETRIC DETERMINATION OF TRYPTOPHAN POLYARYLENEPHTHALIDE MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE

Khabletdinova A.I., Zilberg R.A.

Bashkir State University, Ufa, Russia

Electrochemical behavior of the sulfur-containing aminoacids - tryptophan on glassy carbon electrodes modified by polyarelenephthalide was studied. The optimum conditions of registration of the voltamperograms were selected.

Триптофан – ароматическая α -аминокислота, существующая в двух оптически изомерных формах – L- и D-триптофан. Триптофан относится к числу незаменимых аминокислот — его дефицит в рационе, может вызывать симптомы, характерные для белковой недостаточности: потерю веса и нарушение роста у детей, ухудшение памяти и бессонницу [1]. Поэтому очень важен контроль триптофана в пищевых продуктах, фармацевтических препаратах, БАДах. При этом биологическая активность одного изомера значительно меньше, поэтому актуальным является распознавание и определение энантиомеров в лекарственных средствах. Контроль качества фармакологических препаратов и их надежная идентификация по производителю может быть успешно осуществлена вольтамперометрическим методом с последующей хеометрической обработкой данных.

В данной работе предложен энантиоселективный вольтамперометрический сенсор для распознавания стереоизомеров триптофана, представляющий собой стеклоуглеродный электрод (СУЭ), модифицированный композитом на основе полиарилефталата (ПАФ) и циклодестринов. Так как электрохимическое поведение энантиомеров триптофана имеет близкое значение то, для более надежного распознавания на этапе обработки данных были использованы методы хемометрической обработки данных: метод главных компонент (МГК) и проекция на латентные структуры (PLS). Это позволяет однозначно распознать природу энантиомеров. Хемометрическая обработка вольтамперограмм методом главных компонент (МГК) позволяет перенести массивы экспериментальных данных в новую систему координат X, Y, Z и т.д., где координатные оси – векторы главных компонент, и представить вольтамперограммы точками, группирующимися в виде эллипсоидов или сфер в пространстве, соответствующих энантиомеров. Для хемометрической обработки данных эксперимента использовали программное обеспечение Chemometrics Add-In для Microsoft Excel.

1. Schiffman S.S., Pearce T.C. Handbook of Machine Olfaction. Electronic Nose Technology. Eds. T.C. Pearce, S.S. Schiffman, H.T. Nagle, J.W. Gardner. Darmstadt: Wiley-VCH, 2003, Ch. 1.
2. Legin A., Rudnitskaya A., Vlasov Yu. In: Integrated Analytical Systems, Comprehensive Analytical Chemistry. V. XXXIX. Ed. S. Alegret. Amsterdam: Elsevier, 2003, p. 437

ПЕРЕРАБОТКА РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОРСКУЮ ВОДУ

Носкова А.Ю., Воронина А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: nastnosko2009@rambler.ru

TREATMENT OF RADIOACTIVE WASTE CONTAINING SEAWATER

Noskova A.Y., Voronina A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Sorption of cesium by inorganic sorbents from radioactive waste based on seawater was studied. Modelling statics of cesium sorption was performed. It was shown that ferrocyanide sorbents on various supports effectively separate ^{137}Cs from seawater.

При охлаждении аварийных энергоблоков АЭС Фукусима-1 (Япония) образовались радиоактивные отходы на основе морской воды. В работе проведена оценка возможности использования ферроцианидных сорбентов на носителях: гидратированных диоксидах титана и циркония (Т-35, НКФ-ГДТ), природных

алюмосиликатах глауконит и клиноптилолит (НКФ-Гл, НКФ-Кл) и фосфата циркония (Т-3А) для концентрирования и иммобилизации ^{137}Cs из жидких радиоактивных отходов на основе морской воды. В табл. 1 приведены коэффициенты распределения ^{137}Cs из морской воды.

Таблица 1 - Коэффициенты распределения ^{137}Cs неорганическими сорбентами из морской воды

| Сорбент | Т-3А | Т-35 | НКФ-ГДТ (в $\text{H}^+\text{-Na}^+$ форме) | НКФ-ГДТ (в NO_3 форме) | НКФ-Гл | НКФ-Кл |
|--------------|------------------|------------------|--|------------------------------------|------------------|------------------|
| K_d , мл/г | $7,5 \cdot 10^2$ | $6,1 \cdot 10^4$ | $4,1 \cdot 10^4$ | $6,2 \cdot 10^4$ | $3,0 \cdot 10^4$ | $5,0 \cdot 10^4$ |

Из полученных результатов очевидно, что из морской воды эффективно концентрируют ^{137}Cs ферроцианидные сорбенты на носителях (НКФ-ГДТ, Т-35, НКФ-Кл, НКФ-Гл). Они являются более селективными сорбентами к ^{137}Cs , чем фосфат циркония (сорбент Т-3А) и могут концентрировать цезий из солевых растворов сложного состава.

Для описания механизмов сорбции были получены изотермы сорбции цезия из имитата морской воды. Изотермы сорбции обрабатывали моделями Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха. В таблице 2 приведены параметры моделей, определённые для сорбента НКФ-ГДТ.

Таблица 2 - Параметры моделей сорбции цезия из морской воды сорбентом НКФ-ГДТ

| Параметры модели | Значение параметра |
|--|--------------------|
| <i>Модель Генри</i> | |
| K_d , мл/г | $1,7 \cdot 10^4$ |
| R^2 | 0,9950 |
| <i>Модель Фрейндлиха</i> | |
| K_F , $(\text{мг/г}) \cdot (\text{мг/мл})^{1/n}$ | $1,0 \cdot 10^4$ |
| $1/n$ | 1,002 |
| R^2 | 0,9950 |
| <i>Модель Ленгмюра</i> | |
| a , мл/мг | 607,25 |
| Γ_∞ , мг/г | 20,64 |
| R^2 | 0,9987 |

В области концентраций цезия до 1 мг/л изотерма удовлетворительно описывается всеми рассматриваемыми моделями. Коэффициент распределения цезия составляет $(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^4$ мл/г. На всём интервале концентраций цезия удовлетворительное описание получено только в рамках модели Ленгмюра. Проведя обработку экспериментальных данных получено уравнение зависимости:

$$C_T = \frac{a \cdot C_p \cdot \Gamma_\infty}{1 + a \cdot C_p} = \frac{607,2 \cdot C_p \cdot 20,6}{1 + 607,2 \cdot C_p}$$

ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИЯ-224 ИЗ РАСТВОРА ТОРИЯ С ТРИЛОНОМ Б

Кучумова Ю.В. *, Бетенеков Н.Д.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: julia.v.kuchumova@gmail.com

CHARACTERISTICS OF SELECTIVE SEPARATION OF RADIUM-224 FROM THORIUM SOLUTION CONTAINING EDTA.

Kuchumova Yu.V. *, Betenkov N.D.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In this work, the characteristics of selective separation of radium-224 from thorium solution containing EDTA with the molar ratio of 1: 4 and pH 6.6 are established using a thin layer sorbent MnO_2 -PE in the form of disks.

Радий-224 является удобным радиоактивным метчиком при разработке методов концентрирования из природных вод и жидких радиоактивных отходов в силу удобного периода полураспада (3,6 дня) и характеристик его излучения. В работе [1] предложен генератор радия-224 на основе раствора тория с трилоном Б. Для выделения радия-224 из раствора тория с трилоном Б использовали неорганические сорбенты марок Т-3А и Т-5 в форме сферических гранул, полученных золь-гель методом. В работе [1] отмечено, что в концентрат радия-224 попадало до 10% от исходного количества тория-232. С целью повышения селективности выделения радия-224 предложено увеличить мольное соотношение тория и трилона Б с 1:1 до 1:4.

В данной работе установлены характеристики селективного выделения радия-224 из раствора тория с трилоном Б с мольным соотношением 1:4 и $\text{pH}=6,6$ с использованием тонкослойного сорбента MnO_2 -ПЭ в форме дисков диаметром 24 мм. Осаждение MnO_2 на поверхность пластин полиэтилена толщиной 200 мкм проводили из сернокислых растворов перманганата калия при температуре 80°C .

Наиболее важный вывод из анализа альфа-спектров (рис.1) касается того, что Ra-224 из раствора тория извлекается с очень высокой селективностью. Об этом свидетельствует то, что в альфа-спектрах отсутствуют линии тория-232 и тория-228, нет так же и линий дочерних изотопов Ra-224 таких как полоний-212 и висмут-212, если полученный в результате сорбции альфа-источник измерен на альфа-спектрометре сразу после разделения фаз (рис. 1а). Наличие же в альфа-спектре пиков полного поглощения (ППП) изотопов Rn-220 и Po-216 легко объяснимо их малыми периодами полураспада. За время подготовки альфа-источника к измерениям на спектрометре проходит около 30 минут времени,

что вполне достаточно для установления радиоактивного равновесия между Ra-224 и Rn-220, Po-216.

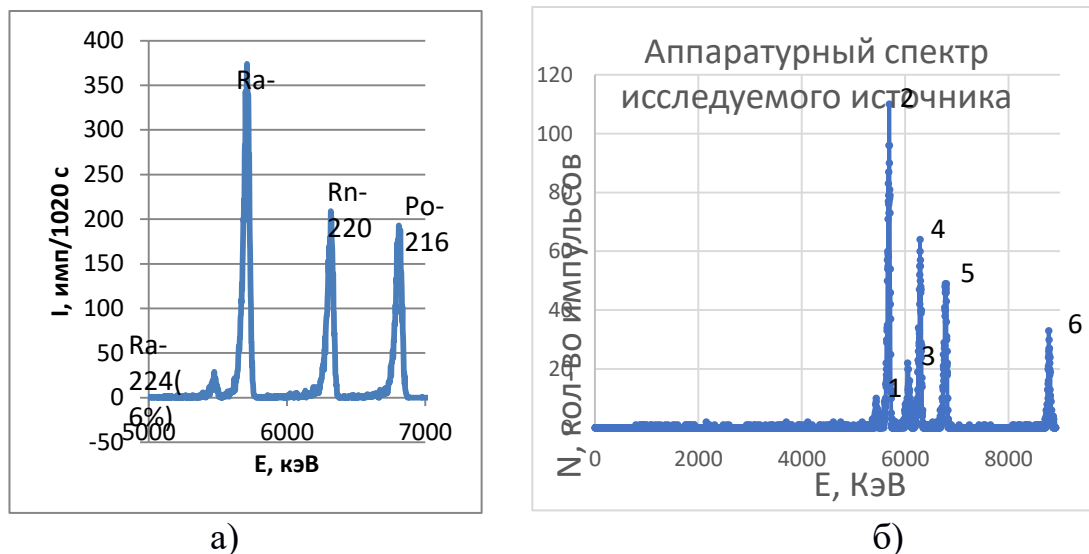


Рис. 1. а) альфа-спектр концентрата Ra-224 через 30 мин после завершения процесса сорбции, б) альфа-спектр концентрата Ra-224 после двух дней выдержки на воздухе (цифрами отмечены ППП: 1 – Ra-224; 2 – Ra-224; 3 – Bi-212; 4 – Rn-220; 5 – Po-216; 6 – Po-212).

Линии же полония-212 и висмута-212 появляются в альфа-спектре (рис. 1б) только после выдержки альфа-источника на воздухе около двух суток, когда установится подвижное равновесие в цепочке Ra-224 – свинец-212. Po-212 очень короткоживущий радионуклид, поэтому он сам по себе не может существовать без своего более долгоживущего материнского радионуклида свинца-212. Следовательно, если в альфа-спектре мы видим ППП Po-212, то это однозначно говорит о присутствии в сорбенте и свинца-212, который появился в сорбенте не в результате сорбции, а накопился со временем при радиоактивном распаде поглощенного сорбентом Ra-224.

В докладе приведены количественные характеристики селективности выделения Ra-224 из раствора тория, полученные путем обработки приведенных на рис.1 альфа-спектров с целью определения содержания тория-232 в концентрате Ra-224.

1. П.А. Волкова, Н.Д. Бетенеков. Изотопный генератор радия-224 на основе раствора тория и трилона Б /Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы радиохимии и химической технологии в атомной промышленности». Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2008. Ч.1. С. 94-96.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Орлов П.А.^{*}, Воронина А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

^{*}E-mail: orlovpa95@gmail.com

STUDY OF THE CESIUM SORPTION MECHANISM BY MODIFIED ALUMOSILIKATES

Orlov P.A., Voronina A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The kinetics of cesium sorption at concentrations of cesium more than $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ by nickel-potassium ferrocyanide based on clinoptilolite from tap water was studied. An assumption about the mechanism of cesium sorption was made.

В работах [1-2] сделано предположение, что для ферроцианидных сорбентов, полученных методом поверхностного модифицирования различных носителей, поглощение цезия при концентрациях в растворе более 50 мг/л происходит за счёт осаждения в поровом пространстве сорбента смешанных фаз ферроцианидов. Для описания механизмов сорбции цезия поверхностно-модифицированными алюмосиликатами в области высоких концентраций цезия в растворе была исследована кинетика сорбции цезия. Для подтверждения преобразования текстуры поверхности сорбента в процессе сорбции и возможности образования ферроцианидных фаз в поровом пространстве сорбента привлечены методы ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии и определения удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота, построены распределения пор сорбентов по размерам до и после сорбции.

Кинетические зависимости сорбции цезия НКФ-клиноптилолитом из водопроводной воды с различной концентрацией цезия, полученные при скорости перемешивания 180 об/мин приведены на рис. 1. Вид кинетических зависимостей отличается от полученных ранее для области концентраций цезия в растворе 10^{-3} - 1 мг/л, для которой характерен внутридиффузионный режим сорбции с вкладом в лимитирование на первой стадии сорбции химической реакции [3]. Процесс сорбции цезия в области концентраций более 50 мг/л имеет характер трехстадийного процесса. Первая стадия процесса длится 30 мин при концентрации 50 мг/л, 15 мин при концентрации 100 мг/л и 5 мин – 300 мг/л, на второй стадии в интервале времени до 120-150 мин процесс входит в стадию стационарности с последующим резким ростом степени сорбции цезия. Влияние концентрации цезия на константу скорости сорбции выявлено на первой и третьей стадии. Влияние скорости перемешивания на константу скорости сорб-

ции на 1 и 2 стадии отсутствует. Увеличение температуры приводит к существенному уменьшению скорости и степени сорбции цезия на первой стадии.

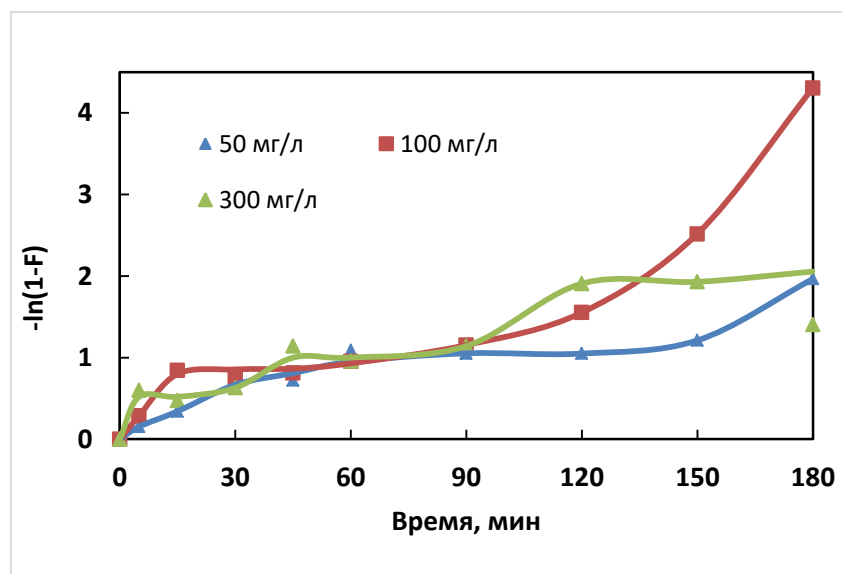


Рисунок 1 - Кинетические зависимости сорбции цезия НКФ-клиноптилолитом из водопроводной воды

Полученные результаты позволяют предположить, что на первой стадии происходит осаждения ферроцианидной фазы в поровом пространстве сорбента, на второй стадии - старение формирующейся фазы и диффузия цезия вглубь гранулы сорбента, третья стадия может быть связана как с поглощением цезия сорбционными центрами клиноптилолита, расположенными внутри гранулы, так и с поглощением цезия уже сформированной фазой по ионообменному механизму. Количество образующейся фазы, её пористость зависит от концентрации цезия в растворе и степени его пересыщения по формирующейся ферроцианидной фазе.

1. Voronina A.V., Semenischev V.S., et al. J Radioanal Nucl Chem, 298, 67-75 (2013).
2. Воронина А.В., Блинова М.О. и др. Радиохимия, 57, 5, 446–452 (2015).
3. Блинова М.О. Диссертация на соискание уч. степени к.х.н. Екатеринбург. С.78-79 (2017).

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ МИКРОННЫХ ПОРОШКОВ ZrO_2 -7 МАСС.% Y_2O_3 РАЗЛИЧНОЙ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ

Гордеева А.С. *, Султанова Д.Т., Нестерова И.А., Митюшова Ю.А.,
Рождественская А.В., Бардина М.Н., Денисова Э.И., Карташов В.В., Шак А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: kaisuloom@mail.ru

THE STUDY OF THE MORPHOLOGY OF PARTICLES OF MICRON POWDERS ZrO_2 -7 WT.% Y_2O_3 WITH DIFFERENT BULK DENSITY
Gordeeva A.S. *, Sultanova D.T., Nesterova I.A., Mityushova Y.A., Bardina M.N.,
Rozhdestvenskaya A.V., Denisova E.I., Kartashov V.V., Shak A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The morphology of the powder particles was studied. Their regular spherical shape was determined and the effect of the specific surface and pore diameter on the bulk density was established.

В работе изучали морфологию частиц порошков ZrO_2 -7% Y_2O_3 , предназначенных для плазменного напыления, которые отличались между собой значениями насыпной плотности: № 1 – 1,54 г/см³; № 2 – 2,00 г/см³ и № 3 – 2,54 г/см³. При этом ставилась задача: определить, оказывает ли влияние величина удельной поверхности и размер пор на их насыпную плотность.

Рентгенофазовый анализ, сделанный на дифрактометре XPert PRO в медном излучении с никелевым фильтром, показал, что все порошки имеют 100 %-ную тетрагональную кристаллическую решетку. Внешний вид частиц оценивали на шлифах с помощью микроскопа Olimpus-GX-71 при увеличении в 1000 раз. Для этого порошки тщательно перемешивали с эпоксидной смолой и заливали в стальные обечайки. Как видно на изображении (рис. 1), частицы всех трех порошков имеют правильную сферическую форму.

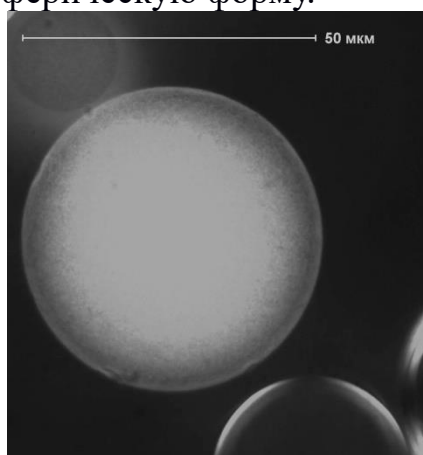


Рис. 1. Внешний вид частиц (x 1000)

С помощью программы анализа изображений SIAMS оценили средний размер микрогранул, он составил 50 мкм.

Низкотемпературным адсорбционно-структурным методом на анализаторе сорбции газов NOVA 4200 была измерена площадь удельной поверхности порошков и средний диаметр пор. Результаты измерений были следующие:

| | | |
|---------------------------------------|------------------------|---------|
| порошок № 1 (1,54 г/см ³) | 22,4 м ² /г | 19,4 нм |
| порошок № 2 (2,00 г/см ³) | 21,1 м ² /г | 13,5 нм |
| порошок № 3 (2,54 г/см ³) | 16,7 м ² /г | 9,3 нм |

Как видно, порошки с большей насыпной плотностью имеют менее развитую поверхность и меньший диаметр пор. Отсюда следует, что большая плотность порошков обусловлена их более ровным и сглаженным поверхностным рельефом. Это обусловлено разными режимами термообработки, когда повышение температуры способствовало залечиванию пор на поверхности микрогранул. То же самое происходило и внутри микрогранул, из-за чего они становились плотнее.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ МИКРОННЫХ ПОРОШКОВ ZrO_2 –7 МАСС.% Y_2O_3 РАЗЛИЧНОЙ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ

Гордеева А.С. *, Султанова Д.Т., Нестерова И.А., Митюшова Ю.А.,
Рождественская А.В., Бардина М.Н., Денисова Э.И., Карташов В.В., Чукин А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: kaisuloom@mail.ru

CERTIFICATION OF MICRON POWDERS ZrO_2 -7 WT.% Y_2O_3 OF DIFFERENT BULK DENSITY

Gordeeva A.S.*, Sultanova D.T., Nesterova I.A., Mityushova Y.A., Rozhdestvenskaya A.V., Bardina M.N., Denisova E.I., Kartashov V.V. Chukin A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Properties of spheroidized ZrO_2 –7% Y_2O_3 powders with different bulk density values have been determined. The dependence of bulk density with the granulometric composition and flowability of powders is established.

Была проведено определение свойств сфероидизированных порошков ZrO_2 –7% Y_2O_3 , предназначенных для плазменного напыления, которые отличались между собой значениями насыпной плотности: № 1 – 1,54 г/см³; № 2 –

2,00 г/см³ и № 3 – 2,54 г/см³. При этом ставилась задача: определить, существует ли зависимость между насыпной плотностью порошков и их другими характеристиками.

Рентгенофазовый анализ, сделанный на дифрактометре XPert PRO в медном излучении с никелевым фильтром, показал, что все порошки имеют 100 %-ную тетрагональную кристаллическую решетку. График зависимости средних размеров частиц по фракциям представлен по результатам анализа порошков на лазерном гранулометрическом анализаторе Fritsch-22 (рис. 1).

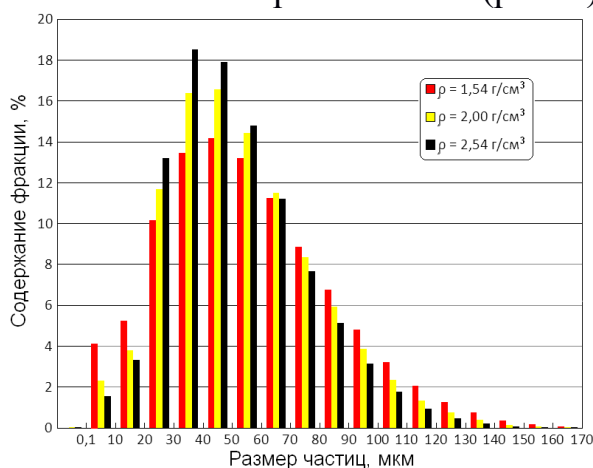


Рис. 1. Распределение частиц порошков по размерам

Для всех порошков фракции 20–30, 30–40, 40–50, 50–60 и 60–70 мкм составляют от 10 до 19 %. Выход объединенной фракции 20–70 мкм заметно растет по мере увеличения насыпной плотности. Так, для порошка № 1 (1,54 г/см³) он составляет 62,3 %, для порошков № 2 (2,00 г/см³) и № 3 (2,54 г/см³) 70,6 % и 75,7 % соответственно. Для плазменного напыления лучше использовать порошки с размером частиц 40–60 мкм. В исследуемых образцах выход такой «полезной» фракции тоже растет по мере увеличения насыпной плотности и соответственно равен 27,4, 31 и 32,7 %. Кроме этого было определено, что чем выше насыпная плотность порошков, тем ниже их текучесть: 48, 37 и 26 с.

Таким образом, можно заключить, что порошки $\text{ZrO}_2 - 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ с большей насыпной плотностью имеют лучшую текучесть и больший выход годной для напыления фракции.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ПЛАТИНЫ (IV) И ПАЛЛАДИЯ (II) СШИТЫМИ N-2-СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАНАМИ СО СТЕПЕНЯМИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ 0.7 И 1.0 В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Караникола К.М.*, Капитанова Е.И., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: kristina.karanikola.95@mail.ru

SORPTION SELECTIVITY OF PLATINUM (IV) AND PALLADIUM (II) BY N-(2-SULFOETHYL)CHITOSAN WITH THE SUBSTITUTION DEGREE 0.7 AND 1.0 IN THE PRESENCE OF IONS OF TRANSITION METALS

Karanicola K.M.* , Kapitanova E.I., Petrova Yu.S., Neudachina L.K.

Ural federal university, Yekaterinburg, Russia

In this study adsorption of the Pt (IV) and Pd (II) chloride complexes on N-(2-sulfoethyl)chitosan in presence of co-ions in fixed bed columns has been investigated and the breakthrough curves of sorption have been obtained. It has been determined, that Pd (II) chloride complexes extracted in a greater degree. The experimental data have been fitted with dynamic models of Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart. The best fitting model has been chosen and sorption parameters have been calculated.

В последние годы в аналитической химии существенно возросло значение хелатообразующих сорбентов. В первую очередь это связано с необходимостью определения различных элементов в сложных объектах, например, таких как природные руды или промышленные отходы.

Публикуется большое число работ по синтезу новых и применению уже известных сорбентов. Ученые находятся в поисках таких материалов, которые бы могли селективно извлекать необходимые металлы даже в присутствии большого количества мешающих ионов, были доступными и недорогими. Среди известных доступных видов хелатообразующих сорбентов на основе природных органических полимеров можно выделить хитозан и его различные модификации.

Целью работы являлось изучение влияния степени сульфэтилирования хитозана на селективность извлечения хлоридных комплексов платины (IV) и палладия (II) в присутствии мешающих ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II), кадмия (II) и цинка (II) в динамических условиях.

Объектами исследования выступали сшитые глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозаны со степенями замещения атомов водорода аминогрупп 0.7 и 1.0 (СЭХ 0.7, СЭХ 1.0, соответственно). Синтез сорбентов описан в [1].

Сорбционный эксперимент проводили в динамических условиях в соответствии со следующей методикой. В растворе, содержащем $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ионов кобальта (II), кадмия (II), меди (II), никеля (II), цинка (II), платины (IV) и палла-

дия (II), создавали pH 5.0 с помощью растворов гидроксида калия и хлороводородной кислоты на иономере И-160МИ со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Для получения динамических выходных кривых исходный раствор пропускали с постоянной скоростью 2 см³/мин через патрон с сорбентом массой 0.1000 г. Выходящий раствор собирали порциями по 10.0 см³. Для изучения регенерационных свойств СЭХ десорбцию проводили раствором 3.5 моль/дм³ хлороводородной кислоты, нагретым до 70 °С. Контроль концентраций ионов в растворах, полученных в результате сорбции и десорбции, осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500.

По полученным данным построены динамические выходные кривые сорбции ионов металлов СЭХ 0.7 и 1.0 в координатах $C/C_0 - V$, где C – концентрация исследуемого металла в порции выходящего раствора, мг/дм³, C_0 – концентрация исследуемого металла в исходном растворе, мг/дм³, V – объем порции выходящего раствора, см³. Установлено, что в наибольшей степени из растворов сложного состава извлекаются хлоридные комплексы палладия (II), причем селективность сорбции хлоридных комплексов палладия (II) в присутствии ионов платины (IV) увеличивается с ростом степени сульфозетилирования сорбента (от СЭХ 0.7 к СЭХ 1.0). Сорбция переходных металлов подавляется при использовании всех исследуемых в данной работе сульфозетилированных хитозанов.

По результатам исследования десорбции ионов металлов с поверхности СЭХ установлено, что степень десорбции палладия равна 100 %, платины – лежит в интервале 30-50 %.

Проведена математическая обработка экспериментально полученных динамических выходных кривых моделями Томаса, Адамса-Бохарта и Юна-Нельсона. По рассчитанным значениям коэффициентов корреляции выбраны модели, наилучшим образом описывающие экспериментальные данные – модель Томаса и Юна-Нельсона. Определены константы скорости сорбции, динамическая емкость колонки, время, требуемое для выхода из колонки 50 % сорбата.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что СЭХ с максимальной степенью модифицирования, равной 1.0, является перспективным материалом для разработки методики селективного извлечения хлоридных комплексов палладия (II) из растворов сложного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления номер 211 Правительства Российской Федерации, контракт номер 02.А03.21.0006.

1. Пестов А.В., Петрова Ю.С., Бухарова А.В., Неудачина Л.К., Корякова О.В., Маточкина Е.Г., Кодесс М.И., Ятлук Ю.Г. Синтез в геле и сорбционные свойства N-2-сульфоэтилхитозана // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 2. С. 290-293.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рыжов А.А.^{*}, Иванов А.Б., Волкович В.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: snzsky@gmail.com

ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF TUNGSTEN IN ALKALI CHLORIDE BASED MELTS

Ryzhov A.A.^{*}, Ivanov A.B., Volkovich V.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electronic absorption spectra of chloride melts containing products of anodic dissolution of tungsten were recorded at 450–850 °C under the atmosphere of high purity argon. The measurements were performed in NaCl–KCl–CsCl and LiCl–KCl eutectic based melts.

Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов могут быть использованы в качестве рабочих электролитов при получении и рафинировании тугоплавких металлов, включая вольфрам. Вольфрам относится к поливалентным металлам и для создания технологического процесса необходима достоверная информация об ионно-координационном состоянии вольфрама в среде солевого расплава.

Одним из способов исследования расплавов, содержащих ионы металлов с частично заполненными d-орбиталями является электронная спектроскопия поглощения. В настоящей работе были исследованы электронные спектры поглощения (ЭСП) вольфрамсодержащих расплавов на основе эвтектических смесей LiCl–KCl и NaCl–KCl–CsCl в интервале 450–850 °C. Ионы вольфрама вводили в расплав анодным растворением металла непосредственно перед регистрацией спектров. Анодная плотность тока не превышала 100 мА/см². В этих условиях в расплав переходят преимущественно ионы W(IV).

Ионы вольфрама обладают высоким сродством к кислороду, наличие примесей кислорода в атмосфере над электролитом приводит к окислению ионов вольфрама до высших степеней окисления, образованию оксихлоридных соединений и т. д. С целью минимизации воздействия кислородных примесей на результаты измерений все эксперименты проводили в инертном аргоновом боксе Glovebox GS MEGA (Glovebox Systemtechnik), оборудованном оптической печью для работы с солевыми расплавами. Содержание кислорода и воды в атмосфере не превышало $1,7 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-5} % соответственно. На основании анализа ЭСП были определены основные спектроскопические параметры комплексных ионов WCl_6^{2-} в исследованных солевых расплавах.

СОРБЦИЯ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III) В СИЛЬНОКИСЛЫХ СРЕДАХ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ N-2-СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАНА

Черненко Ю.А.^{1*}, Капитанова Е.И.¹, Петрова Ю.С.¹,
Неудачина Л.К.¹, Пестов А.В.²

¹⁾ Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: yulya_chernenko_95@mail.ru

SORPTION OF CHLORIDE COMPLEXES OF GOLD (III) IN STRONGLY ACID MEDIA BY MATERIAL BASED ON N-(2-SULFOETHYL)CHITOSAN

Chernenko Yu.A.^{1*}, Kapitanova E.I.¹, Petrova Yu.S.¹,
Neudachina L.K.¹, Pestov A.V.²

¹⁾ Ural federal university, Yekaterinburg, Russia

²⁾ I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Division of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

Adsorption of copper (II), nickel (II), silver (I) and chloride complexes of gold (III) by N-(2-sulfoethyl)chitosan with a substitution degree 1.0 (NSE with DS 1.0) in strongly acid media have been investigated and the breakthrough curves have been obtained. The values of the dynamic exchange capacity of sorbent for co-presence metals were calculated, its meanings increased in more acid media. The experimental breakthrough curves have been fitted with dynamic models Thomas, Adams-Bohart, Yoon-Nelson for determination parameters of sorption process.

Для разделения и концентрирования ионов благородных металлов из сложных по составу объектов в настоящее время широко используют сорбенты на основе органических и неорганических матриц. Наиболее доступными являются сорбенты на основе полимеров природного происхождения, например, на основе хитозана. Определенный интерес в качестве материала для избирательной сорбции ионов металлов представляет сшитый N-2-сульфоэтилхитозан (СЭХ), обладающий рядом преимуществ: нетоксичностью, высокой сорбционной емкостью и селективностью, а также устойчивостью в кислых средах.

Цель данной работы - изучение сорбции хлоридных комплексов золота (III) в сильноокислых средах в присутствии сопутствующих ионов металлов серебра (I), никеля (II), меди (II) материалом на основе N-2-сульфоэтилхитозана в динамических условиях. Объектом исследования является сшитый глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозан со степенью замещения атомов водорода аминогрупп 1.0 (СЭХ 1.0). Синтез описан ранее [1].

Эксперимент проводили путем пропускания раствора, содержащего серебро (I), никель (II), медь (II) и золото (III) в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в среде 2, 3, 4 моль/дм³ соляной кислоты через концентрирующий патрон с навеской сор-

бента массой 0,1000 г с постоянной скоростью 2 см³/мин. Выходящий раствор собирали порциями по 10,0 см³. Значения концентрации металлов в растворе до и после сорбции контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar М6.

Получены динамические выходные кривые сорбции исследуемых ионов металлов СЭХ 1.0 при совместном присутствии в растворе. Установлено, что сорбция ионов серебра (I), никеля (II), меди (II) СЭХ 1.0 полностью подавляется, соответствующие динамические кривые сразу же выходят на насыщение. Хлоридные комплексы золота (III) сорбируются сульфозетилованным хитозаном в значительной степени, причем их сорбция увеличивается с увеличением кислотности среды.

Проведена математическая обработка полученных динамических выходных кривых сорбции хлоридных комплексов золота (III) СЭХ 1.0 моделями Юна-Нельсона, Томаса и Адамса-Бохарта. Выбрана модель, наилучшим образом описывающая экспериментальные данные. Рассчитаны значения динамической обменной емкости сорбента по золоту (III), а также параметров, характеризующих скорость протекания сорбции и время выхода 50 % сорбата из колонки.

В результате проведенных исследований установлена возможность селективного извлечения золота (III) в присутствии ионов серебра (I), никеля (II) и меди (II) сорбентом на основе сульфозетилованного хитозана в сильнокислой среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

1. Petrova Yu. S. Simple synthesis and chelation capacity of N-(2-sulfoethyl)chitosan, a taurine derivative / Yu. S. Petrova, L. K. Neudachina, A. V. Mekhaev [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2014. V. 112. P. 462–468.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАВ И ИХ СМЕСЕЙ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ СУЛЬФИДА ЦИНКА АПОЛЯРНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

Колмачихина Э.Б. *, Дмитриева Д.В., Рыжкова Е.А.

Уральский Федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru

THE STUDY OF THE EFFECT OF SURFACTANTS AND THEIR MIXTURES ON THE WETTABILITY OF ZINC SULFIDE BY NON-POLAR LIQUID

Kolmachikhina E.B. *, Dmitrieva D.V., Ryzhkova E.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In this work the effect of surfactants on the wettability of zinc sulphide by non-polar liquid was researched. It was found that anionic surfactants significantly reduce the wettability of zinc sulfide.

Образование элементной серы при автоклавном выщелачивании сульфидных концентратов приводит к появлению серо-сульфидных гранул и пластов, что приводит к аварийной остановке автоклава [1]. Решением данной проблемы стало применение поверхностно-активных веществ (ПАВ), чаще всего при автоклавном выщелачивании сульфидных концентратов используют лигносульфонаты [2].

Оценка поверхностного натяжения серы в условиях автоклавного выщелачивания является сложной задачей, поэтому способ, позволяющий смоделировать взаимодействие «полярная жидкость – аполярная жидкость – минерал», может стать одним из методов научно обоснованного подбора ПАВ. Нами предлагается использовать модельную систему «водный раствор-масло-минерал» для оценки влияния ПАВ и поиска оптимального состава композиций ПАВ.

Для исследования смачиваемости использовали полированные образцы сверхчистого монокристалла сульфида цинка, полученные по методу Чохральского. Измеряли краевые углы смачивания сульфида цинка маслом (298 К) по методу «лежащей капли» в трехфазной системе «минерал – масло – водный раствор ПАВ». В качестве ПАВ использовали анионные детергенты (додецилбензолсульфата натрия (ДДБСН) и додецилсульфат натрия (ДСН)) и лигносульфонаты.

Лигносульфонат и анионные поверхностно-активные вещества (ДДБСН, ДСН) проявляют принципиально противоположные свойства. Так в присутствии лигносульфоната увеличивается смачиваемость сульфида цинка аполярным раствором с $56,7^\circ$ до $36,7^\circ$ в отсутствие добавок и при добавке лигносульфоната 800 мг/дм^3 , соответственно. Анионные синтетические поверхностно-активные веществ (ДДБСН и ДСН) снижают смачиваемость сфалерита аполярным растворителем. Нами замечено, что ДДБСН оказывает более сильное влия-

ние на снижение работы адгезии, по сравнению с ДСН, что, по нашему мнению, связано с присутствием бензольных колец в структуре ДДБСН.

Совместная добавка лигносульфоната и ДДБСН (по 400 мг/дм³) при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов позволила получить дисперсный кек 78,2 % крупностью -75 мкм, устранить гранулообразование и повысить извлечение цинка.

1. Naftal M.N., Naboychenko S.S., et al., Tsvetnye Metally, 9, 100 (2013).
2. Naftal' M.N., Naboichenko S.S., et al., Russian Metallurgy (Metally), 3 171 (2015).

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НА ЦЕМЕНТАЦИОННУЮ ОЧИСТКУ ЦИНКОВЫХ РАСТВОРОВ ОТ МЕДИ

Колмачихина Э.Б.*, Дмитриева Д.В., Рыжкова Е.А.,
Вакула К.А., Мокрецов М.А.

Уральский Федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: E.b.khazieva@urfu.ru

LIGNOSULFONATE INFLUENCE ON COPPER CEMENTATION OF ZINC SOLUTIONS

Kolmachikhina E.B.*, Dmitrieva D.V., Ryzhkova E.A.,
Vakula K.A., Mokretsov M.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In the work, researches were conducted to study the effect of lignosulfonate on cementation purification of zinc solutions from copper. It was found that the addition of lignosulfonate negatively affects the total copper recovery.

Самым распространенным способом очистки цинковых растворов от кобальта, меди и никеля является цементация цинковой пылью с добавкой активаторов. Как показали многочисленные исследования, наличие органических соединений (поверхностно-активных веществ, далее ПАВ) зачастую негативно влияет на показатели цементации и электролиза цинка [1, 2]. Предполагается [2], что причиной такого эффекта является адсорбция ПАВ на металле-осадителе, используемых на стадии автоклавного выщелачивания во избежание образования серо-сульфидных гранул.

Эффективность цементационной очистки в присутствии органических примесей снижается в связи с адсорбцией органических примесей на металле-цементаторе, понижением перенапряжения выделения водорода, образованием

устойчивых комплексных соединений ионов металлов с органическими компонентами.

В данной работе исследовали влияние лигносульфоната на показатели цементации меди из модельного раствора следующего состава, г/дм³: Zn 100, Cu 1. Концентрацию лигносульфоната варьировали от 0 до 400 мг/дм³. Цементацию проводили при постоянном перемешивании со скоростью 1000 об/мин при температуре 60 °С. Пробы отбирали через 5, 10 и 20 минут и анализировали на содержание меди.

На рисунке 1 приведены зависимости извлечения меди из растворов во времени в присутствии лигносульфоната с концентрациями 200 и 400 мг/дм³.

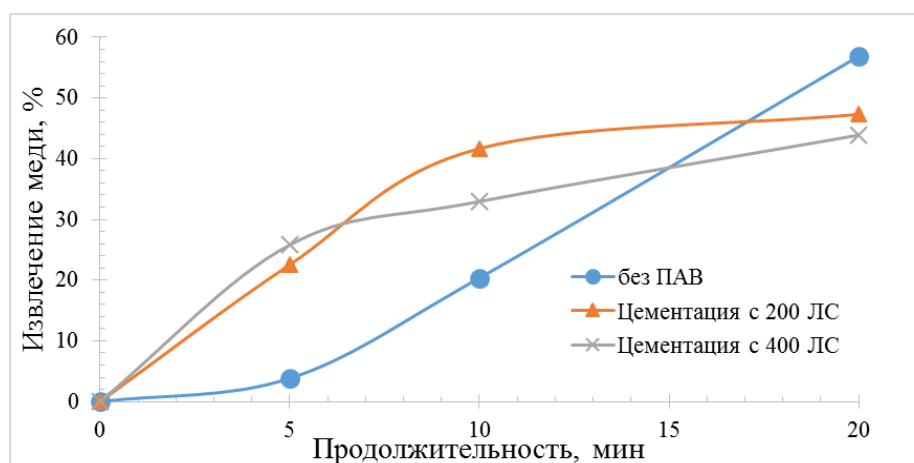


Рис. 1. Изменение извлечения меди из растворов во времени в присутствии лигносульфоната с концентрациями 200 и 400 мг/дм³

Из графика видно, что добавка лигносульфоната негативно влияет на суммарное извлечение меди, снижая его с 57% до 44-47%. Причем извлечение меди в первые минуты цементации при добавке лигносульфонатов было выше (на 20 %), чем без реагентов, что может быть связано с образованием дополнительных активных центров кристаллизации в присутствии органических добавок. По мере развития процесса наблюдается снижение скорости цементации меди в присутствии лигносульфонатов, тогда как в отсутствие реагентов скорость цементации меняется незначительно.

Таким образом, в данной работе показано негативное влияние лигносульфонатов на показатели цементационной очистки цинковых растворов от меди. Полученные результаты свидетельствуют о пассивировании поверхности цементатора с течением времени, что может быть связано с адсорбцией лигносульфонатов.

1. В.М. Пискунов, В.В. Резниченко, Сборник научных трудов ВНИИцветмета 56 (2006).
2. Karavasteva M., Hydrometallurgy, 43, 379 (1996).

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ ПО ДАННЫМ КРС (НА ПРИМЕРЕ КВАРЦА)

Панкрушина Е.А.^{1,2*} Вотяков С.Л.¹, Анкушева Н.Н.³, Замятин Д.А.^{1,2},
Щапова Ю.В.^{1,2}, Паленова Е.Е.³

¹) Институт геологии и геохимии, УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

²) Уральский Федеральный университет, г. Екатеринбург

³) Институт минералогии, УрО РАН, г. Миасс

*E-mail: pankrushina@igg.uran.ru

RAMAN SPECTROSCOPY IN STUDY OF FLUID INCLUSIONS COMPOSITIONS IN MINERALS (ON THE EXAMPLE OF QUARTZ)

Pankrushina E.A.^{1,2*} Votyakov S.L.¹, Ankusheva N.N.³, Zamyatin D.A.^{1,2},
Shchapova Yu.V.^{1,2}, Palenova E.E.³

¹) Institute of Geology and Geochemistry, Yekaterinburg, Russia

²) Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

³) Institute of mineralogy, Miass, Russia

Raman spectroscopy is a non-destructive technique for fluid inclusion analysis. In this investigation, some methodological aspects of the use of Raman technique to calculate the density of CO_2 fluids and the molar proportions of gaseous mixtures present as inclusions are presented.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) – эффективный, практически рутинный метод, имеющий высокое пространственное разрешение, для идентификации и качественной оценки содержания твердых, жидких и газообразных соединений в газовой-жидких включениях (ГЖВ) минералов. Тем не менее, актуальной и сегодня остается задача выбора конфигурации оборудования, а также метрологическое обеспечение методики идентификации фаз и качественной оценки состава (плотности) ГЖВ минералов.

Цель работы – развитие и апробация методики анализа состава ГЖВ по данным КР (на примере кварца золотоносных и безрудных жил рудопроявления Красное, Сибирь).

Методика. Определение состава (плотности) флюидов в кварце выполнено на спектрометре Horiba LabRam HR800 с He-Ne-лазером (514 нм); глубина профилирования – 100 мкм с пространственным разрешением – 2 мкм; решетка – 1800 штр/мм; спектральный диапазон 0 – 3500 cm^{-1} ; спектральное разрешение – 2 cm^{-1} ; точность определения положения линий на спектре КР – $\pm 0.04 cm^{-1}$).

Результаты. По спектрам КР во всех обнаруженных ГЖВ, имеющих размеры 10 – 40 мкм и различную топологию, идентифицированы растворенные газы CO_2 и N_2 . Следуя методике [1], по параметрам линий КР газов выполнены оценки плотности флюида и мольной доли CO_2 ; установлено, что в кварце из безрудной жилы мольная доля CO_2 составляет 88.3 – 98.0 % при плотности флюида

1.25 – 1.30 г/см³ (4 пробы, 40 ГЖВ); доля CO₂ в кварце из золотоносной – 96.9 – 98.6 % при плотности 1.23 – 1.29 г/см³ (3 пробы, 30 ГЖВ) (точность определения мольной доли – не хуже 5 % и плотности – 0.08 г/см³). Полученные данные использованы при реконструкции физико-химических условий формирования различных зон рудопроявления Красное.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-17-10283.

1. Frezzotti M. L., Tecce F., Casagl A. J. of Geochemical Exploration. 112. 1. (2012).

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ И
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ
ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ, СШИТЫМ ЭПИХЛОРИДРИНОМ, В
АММИАЧНО-АЦЕТАТНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ**

Лопунова К. Я.^{*}, Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: lopunova.97@mail.ru

**SELECTIVITY OF SORPTION OF ALKALINE EARTH AND TRANSITION
MEAL IONS BY SULPHONEHYLATED POLYALLYLAMINE, CROSS-
LINKED BY EPICHLORHYDRIN IN AMMONIUM-ACETATE BUFFER
SOLUTION**

Lopunova K. Ya^{*}, Alifkhanova L.M.k, Petrova Yu.S., Neudachina L.K.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Selectivity of sorption of transition and alkaline earth ions metal have been studied at their simultaneous presence in ammonia-acetic buffer solution by sulfoethylated polyallylamine with the degree of modification 0.5, cross-linked epichlorhydrin (SEPAA 0.5). The degree of extraction of silver (I) ions from ammonium-acetate buffer solution was 86% (SEPAA 0.5). It is established that SEPAA 0.5 is a promising material as has high selectivity for silver ions (I).

В настоящее время интенсивно разрабатываются новые методы разделения и концентрирования элементов из сложных по составу объектов. Перспективными материалами для этих целей являются комплексообразующие сорбенты. Для улучшения свойств известных сорбентов проводится их модификация различными функциональными группами, а также использование новых полимерных матриц и сшивающих агентов. Целью данной работы являлось изучение селективных свойств сшитого эпихлоргидрином сульфоэтилированного полиаллиламина со степенью модифицирования 0.5 (СЭПАА 0.5) по отношению к

ионам переходных и щелочноземельных металлов при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе.

Объект исследования синтезирован в ИОС УрО РАН путем полимераналогичных превращений полиаллиламина с последующей сшивкой сульфоэтилированного полимера эпихлоргидрином. Селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПАА 0.5 изучали методом ограниченного объема с использованием аммиачно-ацетатного буферного раствора в интервале рН 4.0-8.5. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

По полученным данным строили зависимости сорбции ионов металлов от рН раствора. Установлено, что исследуемый сорбент проявляет избирательность по отношению к ионам серебра(I) в интервале рН 4.5–7.0. Наибольшее мешающее влияние при этом оказывают ионы меди (II). Однако степень извлечения данного иона не превышает 16 %. Сорбция остальных ионов металлов практически полностью подавляется.

Таблица 1 – Влияние рН аммиачно-ацетатного буферного раствора на коэффициенты селективности $K_{Ag(I)/Cu(II)}$ СЭПАА 0.5

| рН | 4.0 | 4.5 | 5.0 | 5.5 | 6.0 | 6.5 |
|--------------------|-----|----------|-----|-----|-----|-----|
| $K_{Ag(I)/Cu(II)}$ | 600 | $>>10^3$ | 443 | 173 | 93 | 79 |

Из данных, приведенных в таблице, видно, что наиболее высокие значения коэффициенты селективности $K_{Ag(I)/Cu(II)}$ принимают в интервале рН 4.0-5.5. При дальнейшем увеличении рН сорбция серебра (I) значительно уменьшается, что приводит к уменьшению значений коэффициентов селективности. При рН>6.5. серебро (I) СЭПАА 0.5 практически не извлекается. Также установлено, что максимальное значение сорбции ионов серебра(I) СЭПАА 0.5 в условиях эксперимента достигается при рН 6.0 и составляет 0.20 ммоль/г, что соответствует степени извлечения, равной 86%. Можно заключить, что сшитый эпихлоргидрином СЭПАА является перспективным материалом для селективной сорбции серебра(I) из растворов сложного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СООСАЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ СТРОНЦИЯ И ТОРИЯ С ГИДРОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И ЦИРКОНИЯ

Быкова Е.П., Недобух Т.А., Федорова А.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: ka3nka9@rambler.ru

THE ANALYSIS OF PROCESSES OF STRONTIUM AND THORIUM RADIONUCLIDES COPRECIPITATION WITH IRON AND ZIRCONIUM HYDROXIDES

Bykova E.P., Nedobukh T.A., Fedorova A.S.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In this work, the results of the research of thorium coprecipitation of with iron hydroxide and strontium coprecipitation with iron and zirconium hydroxides are presented. Influence of the major factors on coprecipitation is investigated, speciation of the components is calculated, solubility curves, dependences of extraction degree on pH and concentration of the solution are constructed. Based on the received results, possible mechanisms are defined and conditions of thorium and strontium coprecipitation are analyzed.

Процессы соосаждения традиционно использовались и используются как одна из стадий радиохимических технологий, в аналитической практике и при решении экологических проблем. Причем процессы осаждения, и особенно соосаждения микрокомпонентов, обеспечивают высокие значения коэффициентов концентрирования. Поведение извлекаемых компонентов в процессах соосаждения будет зависеть от того, находятся ли они в истинно-растворенном состоянии, образуют истинные или псевдоколлоиды.

Анализ расчетных и экспериментальных кривых осаждения и соосаждения в зависимости от концентрации, pH, позволяют не только определить оптимальные условия концентрирования, но и сделать предположения о форме нахождения извлекаемого компонента в исследуемом растворе. В данной работе в качестве модельных систем проанализированы водные растворы с низкой ионной силой, содержащие радионуклиды стронция и тория, а также железо (III) и цирконий в широком диапазоне концентраций.

На основе расчета форм состояния и кривых растворимости определены значения pH и концентраций исследуемых компонентов, которые обуславливают их нахождение в истинно-растворенном состоянии и в виде истинных коллоидов. Получены экспериментальные зависимости степени осаждения (соосаждения) от концентрации и pH раствора, а также изотермы сорбции готовыми осадками в аналогичных условиях. Показано, что стронций в широком диапазоне концентраций и pH находится в истинно-растворенном состоянии. Образование им истинных коллоидов возможно лишь при $\text{pH} > 10$ и его содержании в

растворе более 1 г/л. Лучшие результаты по соосаждению стронция с гидроксидами железа и циркония получены при $\text{pH} > 6$, причем можно предположить, что возможный механизм извлечения стронция гидроксидами железа и циркония – сорбционный захват, а при $\text{pH} > 10$ значимый вклад может вносить совместное осаждение.

Сравнение расчетных и экспериментальных кривых доли коллоидов тория в зависимости от pH и концентрации тория в растворе показывает, что собственная фаза гидроксида тория при его содержании $< 10^{-3}$ г/л при $\text{pH} < 4$ не образуется. При этих условиях возможно извлечение тория в результате образования псевдоколлоидов, что подтверждается зависимостью доли коллоидов от pH в присутствии дополнительно введенного железа. При $\text{pH} > 4$ и содержании тория $> 10^{-3}$ г/л возможно образование истинных коллоидов тория. Это приводит к смене механизма сорбционного извлечения на совместное осаждение, что проявляется при $\text{pH} \geq 5$.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Бочкарева Ж.С.*, Таукин А.О., Смышляев Д.В., Боталов М.С., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Рычков В.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: bochkarrreva@gmail.com

SORPTION RECOVERY OF RHENIUM FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS

Bochkareva Z.S.*, Taukin A.O., Smyshlyaev D.V., Botalov M.S., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Bunkov G.M., Rychkov V.N.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The possibility of rhenium extraction from simulated solutions using weak base anion exchange resins was researched. It was found that rhenium is adsorbed by these resins completely. The most selective resin was chosen.

На сегодняшний день, рений является одним из наиболее перспективных элементов для промышленности и несмотря на его низкую распространенность в земной коре, объемы его производства постоянно растут. В связи с этим происходит развитие и совершенствование технологии его извлечения. Собственные минералы рения встречаются крайне редко, поэтому его основной источник добычи — это попутное извлечение, а в виду того, что концентрации рения в

получаемых растворах очень низки, особое место занимает метод сорбционного извлечения.

В настоящей работе, были исследованы сорбционные характеристики ряда слабоосновных анионитов к перренат-иону. В ходе выполнения работы использовались аниониты с различным типом функциональных группировок и типом матрицы. Сорбция проводилась из модельных растворов с различным содержанием рения и серной кислоты. Основные характеристики всех использованных ионитов приведены в таблице 1.

В настоящее время, проводятся работы по созданию двигателей пятого поколения, к конструкционным материалам которых предъявляются повышенные требования. В этой связи стоит задача получения рения особой чистоты с конкурентоспособной ценой. Одним из перспективных направлений может считаться электролитическое получение рения из фторидных расплавов. В рамках разработки фторидной технологии рения были исследованы, в качестве элюентов, растворы фтористоводородной кислоты и фторидных солей щелочных металлов и аммония. Показано, что степень десорбции растет с увеличением концентрации активного компонента в элюенте и падает для анионитов, характеризующихся наиболее сильным взаимодействием с перренат ионом.

Таблица 1 – Полученные характеристики использованных анионитов.

| Сорбент № | Концентрация рения в исходном растворе, мг/дм ³ | Концентрация рения после сорбции, мг/дм ³ | Степень извлечения, % | СОЕ, мг/г |
|-----------|--|--|-----------------------|-----------|
| 1 | 2096 | 168,44 | 92,77 | 201,58 |
| 2 | 2096 | 255,05 | 87,94 | 184,40 |
| 3 | 2096 | 531,91 | 75,48 | 158,28 |
| 4 | 2096 | 652,13 | 70,20 | 147,20 |
| 5 | 2096 | 1770,89 | 17,67 | 37,04 |

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 26.09.2017 г. № 14.575.21.0137 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57517X0137), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

ПУТИ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Михайлова А.Е. *, Таранова Л.В.

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, Россия

*E-mail: nastenska08@mail.ru

WAYS OF ENERGY SAVING IN THE PROCESSES OF PROCESSING HYDROCARBON GASES

Mikhailova A.E. *, Taranova L.V.

Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia

The analysis of the associated petroleum gas processing plant was performed using elements of the system approach and pinch analysis. In the course of the work, energy saving resources were identified at the plant and the possibility of heat recuperation for its own "hot" streams.

Процессы подготовки и переработки углеводородных газов характеризуются высоким энергопотреблением, что определяет актуальность решения задач энергосбережения и повышения энергоэффективности предприятий данной направленности. К числу приоритетных направлений можно отнести оптимизацию режимов работы технологических установок, увеличение использования вторичных топливно-энергетических ресурсов, максимальное использование рекуперации тепла [1].

В настоящей работе рассмотрены пути энергосбережения при переработке попутного нефтяного газа (ПНГ) на примере установки осушки (адсорбционная осушка) и низкотемпературной конденсации. Для определения ресурсов энергосбережения выполнен анализ структуры внутренних и внешних материальных и энергетических потоков с использованием системного подхода и пинч-анализа [2], позволяющего выявлять возможности рекуперации тепла и минимизации энергопотребления из внешних энергосистем. Анализ структуры потоков показал следующее:

- при компримировании газа используется традиционная система его охлаждения после ступеней сжатия при помощи аппаратов воздушного охлаждения (АВО); с рассеиванием тепла в атмосферу (потери тепла).
- процесс десорбции (регенерации сорбента) требует нагрева потока в трубчатой печи (до 280⁰С); при этом часть недоиспользованного тепла рассеивается в атмосферу с дымовыми газами (потери тепла).

Учитывая наличие на установке неиспользуемых горячих потоков с одной стороны и потребность в нагреве потоков на стадии десорбции – с другой, предложены варианты установки перед печью дополнительного теплообменника с возможностью использования тепла сжимаемого газа для предварительного

нагрева потока перед печью. Один из вариантов модернизации схемы приведен на рисунке 1.

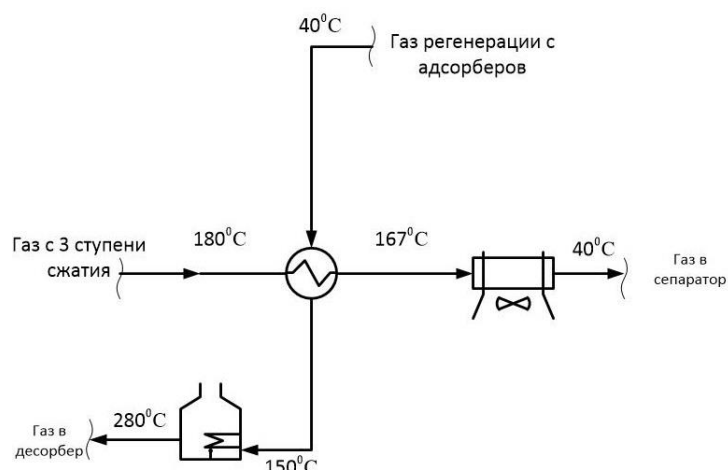


Рис. 1. Вариант модернизации технологической схемы (фрагмент)

Введение в схему теплообменника на стадии предварительного нагрева позволит: использовать тепло собственных (внутренних) «горячих» потоков установки и уменьшить потребность во внешних теплоносителях; снизить тепловую нагрузку печи (по расчетам - на 46%); снизить выбросы тепла в атмосферу с горячим воздухом от АВО (на 9%) и с дымовыми газами печи; уменьшить количество единиц оборудования на установке (для АВО).

1. Брендан П. Шихан, Синь (Фрэнк) Жу, Рыбкин В., Оптимизация энергозатрат технологических процессов, Территория Нефтегаз (2009).
2. Коновалов В.И., Кудра Т., Пахомов А.Н., Орлов А.Ю., Современные аналитические подходы к энергосбережению. Интегрированный подход. Пинч-анализ. Луковичная модель, Вестник ТГТУ (2008).

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Никитин А.Д.^{*}, Рыжков А.Ф.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: nikitin.a.d@yandex.ru

INFLUENCE OF CONVERSION PARAMETERS ON ACTIVATED COAL CHARACTERISTICS

Nikitin A.D.^{*}, Ryzhkov A.F.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The steam conversion products investigation from charcoal large fraction in a layer reactor was carried out. The iodine number dependences on the discharged fraction size, temperature and the process time are obtained. The surface areas and volumes of micro-, meso- and macropores in the obtained coals were measured by BET and BJH methods. It is shown that developed surface with a large number of micropores is formed when the mass decreases in during the conversion more than 35%.

Одним из способов получения активированного угля является обработка древесного угля паром при температуре 800–1000°C [1, 2], причем технологические параметры процесса зависят от конструкции реактора паровой конверсии. Наиболее распространенными являются горизонтальные вращающиеся печи, в которых достигается высокая интенсивность процесса за счет активации фракций порядка 4–10 мм, выделенных после предварительного дробления. Однако получаемая при дроблении фракция менее 4 мм может быть активирована только в случае дополнительной подготовки. Альтернативой являются слоевые реакторы, в которых процесс протекает с меньшей интенсивностью по причине крупного размера загружаемых кусков угля, которые измельчаются уже после активации, при этом все, в том числе мелкие, фракции представляют собой активированный уголь. За счет простоты эта технология может быть предпочтительной для выпуска продукции в малых и средних масштабах.

В данной работе исследуется влияние параметров паровой конверсии на характеристики продукта активации неизмельченного древесного угля в слоевом реакторе. Древесный уголь получен путем выдержки березовых чурок в ретортах с внешним нагревом в течение 2 ч при температуре 550°C.

Процесс паровой конверсии осуществлялся в слоевом реакторе с внешним нагревом. Внутренний диаметр реактора составлял 60 мм, высота – 600 мм. Проба березового угля массой около 200 г образовывала слой высотой около 400 мм, через который с постоянным расходом 1 кг/ч продувался пар, перегретый до температуры, близкой к температуре слоя. Проведены исследования в диапазоне температур от 750 до 1000°C при времени нахождения проб в реак-

торе от 20 до 90 минут. Для всех полученных проб определялась убыль массы в результате активации и проводился анализ сорбционной активности по йоду.

Для отдельных проб на приборе Quantachrome Nova 1200e получены изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К, по которым методами Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) определены площади поверхности и объемы микро-, мезо- и макропор, а также распределение объема мезопор от 2,5 до 50 нм по размеру.

В результате паровой конверсии неизмельченного древесного угля с размером отдельных кусков до 30 мм получены фракции, по размерам и сорбционным характеристикам удовлетворяющие маркам активированного угля по ГОСТ 6217-74, при этом минимально необходимая убыль массы угля составила 35%. Полученные зависимости сорбционной активности по йоду от температуры и времени активации показывают, что скорость процесса при увеличении температуры от 800 до 900°С увеличивается в два раза. Размер выгружаемой фракции при длительной активации не влияет на сорбционную активность по йоду, при кратковременной активации активность более мелкой фракции выше, чем крупной.

1. Кинле Х., Бадер Э., Активные угли и их промышленное применение, Химия (1984).
2. Cha J.S., Park S.H. et al, J. Ind. Eng. Chem., 40, 1 (2016).

СТРУКТУРА ФОСФАТОВ РЗЭ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Сухих В.В.*, Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д., Чукин А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: suhoy-94@yandex.ru

STUCTURE OF REE PHOSPHATES FORMED IN THE MELTS BASED ON THE EQUIMOLAR MIXTURE OF SODIUM AND POTASSIUM CHLORIDES

Suhyh V.V.*, Ivanov A.B., Volkovich V.A., Vasin B.D., Chukin A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

X-ray powder diffraction analysis was employed as the primary tool for identifying the compounds formed during the reaction of sodium phosphate with NaCl–KCl–RECl₃ melts at various phosphate-to-REE initial mole ratios (from 1 to 10). The rare earths studied included yttrium, lanthanum and all lanthanides except for promethium.

В данной работе проведено исследование структуры фосфатов редкоземельных элементов цезиевой и иттриевой групп, образующихся в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl при 750 °С. Фосфаты получали за счёт добавления безводного ортофосфата натрия (Na_3PO_4) к расплавам NaCl–KCl– RECl_3 при различных исходных молярных соотношениях фосфат-осадитель : РЗЭ. Молярное соотношение $\text{PO}_4^{3-} : \text{RE}^{3+}$ варьировали от 1 до 10.

Полученные фосфаты анализировали методом рентгеновской дифракции. Съёмку дифрактограмм проводили на дифрактометре X'Pert PRO в CuK_α излучении с β -фильтром (Ni) на вторичном пучке. Расшифровку дифрактограмм осуществляли с использованием программы полнопрофильного анализа Rietvelda и картотеки PDF-2. Для каждого образца был выполнен качественный и количественный фазовые анализы. С помощью полученных рентгенограмм был определен фазовый состав фосфатов РЗЭ. Пример рентгенограммы образцов фосфатов РЗЭ представлен на рисунке.

Гранулометрический состав и структура продуктов, осаждаемых из расплавов, определяются избытком фосфата-осадителя. Введение в расплав значительного избытка фосфат-ионов способствует образованию двойных фосфатов. При повышении молярного соотношения $\text{PO}_4^{3-} : \text{RE}^{3+}$ в расплаве увеличения доля фаз $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{PO}_4)_3$ или $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2$, где М – щелочной металл.

Также для всех элементов проведено определение размера частиц и установлена взаимосвязь между структурой образующихся фосфатов РЗЭ и размером их частиц.

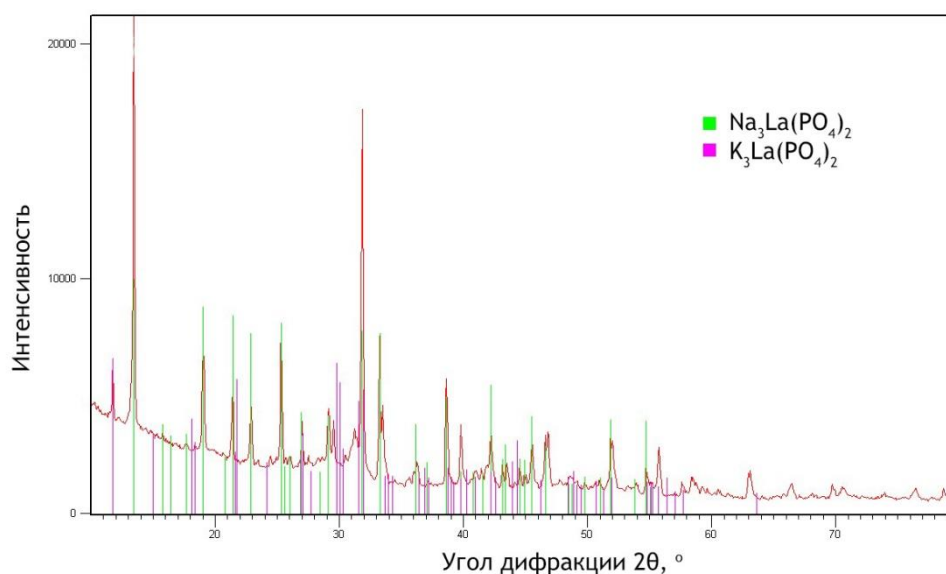


Рис. 1. Рентгенограмма двойных фосфатов натрия-лантана и калия-лантана

КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ZnTe СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Смаилова А.А.^{*}, Турханбетова А.Н., Кайнарбай А.Ж.

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
г. Астана, Казахстан

*E-mail: sma.al96@mail.ru

COLLOIDAL QUANTUM DOTS ZnTe: SYNTHESIS, OPTICAL AND PHOTOVOLTAIC PROPERTIES

Smailova A.A.^{*}, Turkhanbetova A.N., Kainarbay A.Zh.

L.N. Gumilyov Eurasian national university, Astana, Kazakhstan

The aim of the work is the synthesis of colloidal quantum dots ZnTe and the study of their physical properties. The synthesis of the points will occur in a high-boiling stabilizing solvent, as a solvent we will use trioctylphosphine.

Квантовая точка (КТ) представляет собой полупроводниковый нанокристалл, экситоны которого ограничены в трех пространственных измерениях, ядра окружены слоем органических лиганд, рисунок 1.

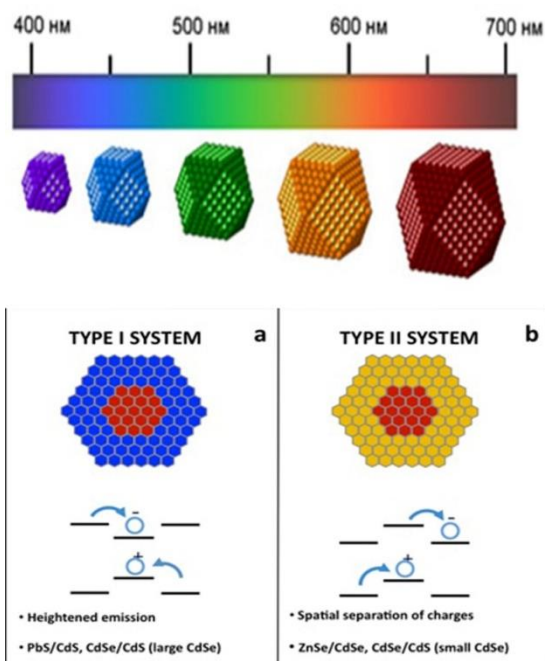


Рис. 1. Квантовые точки на основе халькогенидов кадмия в зависимости от своего размера флуоресцируют разными цветами

КТ делятся на два типа. В структурах КТ типа I ширина запрещенной зоны оболочки материала больше, чем ядра. Смещение зоны проводимости и валентной зоны таковы, что зона проводимости оболочки имеет более высокую энергию, чем зона ядра, а валентная зона оболочки имеет меньшую энергию, чем

энергия ядра. Это приводит к эффективному удержанию электронов и дырок в материале ядра. В КТ типа II как зона проводимости, так и валентная зона ядра ниже по энергии, чем в оболочке, следовательно, один носитель в основном ограничен ядром, а другой в основном ограничен оболочкой.

Коллоидные КТ широко изучаются для многих применений, включая флуоресцентное клеточное мечение, визуализацию всего тела, терапию рака, светоизлучающие диоды, лазеры и солнечные элементы [1]. Для синтеза квантовых точек используются физические и химические методы [2].

В последнее время метод «горячей инъекции» широко применяется в синтезе КТ [3]. КТ получают быстрым введением прекурсоров в горячий растворитель и систему органических лиганд. Относительно высокая температура обеспечивает разложение прекурсоров до образования мономеров, что приводит к всплеску в нуклеации. Высокотемпературный отжиг способствует удалению поверхностных ловушек. При меньшем числе поверхностных ловушек фотовозбужденные носители с меньшей вероятностью попадают в ловушки и имеют более высокую возможность участвовать в излучательной рекомбинации. Следовательно, интенсивность фотолюминесценции может быть увеличена.

Следующим является метод влажного химического синтеза КТ ZnTe. Это удобный одностадийный синтез высококачественных КТ ZnTe в высокотемпературном органическом растворе с высоким выходом [4].

Целью моей работы является синтез коллоидных КТ ZnTe и изучение их физических свойств. Синтез точек будет происходить в высококипящем стабилизирующем растворителе, в качестве растворителя будем использовать триоктилфосфин. Этот метод имеет ряд преимуществ, таких как возможность контролировать рост КТ, узкое распределение по размерам и дальнейшее выделение и очистка квантовых точек.

1. Bang J., Park J. et. al., *Chem. Mater.*, 22 (1), pp 233–240 (2010).
2. Yi Xu., *Materials and Nanotechnology*, Sweden, 2010. - 75 p.
3. Lincheneau Ch., Amelia M. et.al., *J. Mater. Chem. C*, 2, 2877-2886 (2014).
4. Zhang J., Sun Z., and Fang J., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 942 (2006).

ОЧИСТКА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЫТОВЫХ ФИЛЬТРОВ И ФИЛЬТРОВ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ГЛАУКОНИТА

Зенкова К.И., Недобух Т.А., Кутергин А.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: kseniya.zenkova@mail.ru

DECONTAMINATION OF DRINKING WATER FROM RADIONUCLIDES USING HOUSEHOLD FILTERS AND FILTERS BASED ON GRANULATED GLAUCONITE

Zenkova K.I., Nedobukh T.A., Kutergin A.S.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

It is established, that the individual household filters can be recommended for purification of drinking water containing radionuclides. Use of granulated glauconite as a sorption filler will significantly increase the resource and improve the decontamination of water with a high level of pollution from radionuclides, saving the quality of drinking water with respect to other indicators.

В случае возникновения радиационной аварии, сопровождающейся выбросом техногенных радионуклидов, встает проблема очистки питьевой воды, взятой из поверхностных источников, в том числе и в полевых условиях, или доочистки воды из централизованных систем водоснабжения. Сорбционный метод очистки в этом случае может быть реализован с помощью фильтров бытового назначения, а также фильтров на основе природных неорганических сорбентов.

В работе проведено сравнение сорбционных характеристик широко распространенных и доступных фильтров-кувшинов «Аквафор», «Барьер-4» и модели фильтра с использованием в качестве сорбционного материала гранулированного глауконита со связующим диоксидом циркония (Гл-Гр-ZrO_2). Исследования проводили по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr из водопроводной воды, взятой из центральной системы водоснабжения г. Екатеринбурга в условиях, рекомендованных производителями фильтров-кувшинов. В качестве модели фильтра с Гл-Гр-ZrO_2 использовали стеклянную ячейку с объемом загрузки – 10 мл. Скорость фильтрации составляла 10-12 к.о./час. Определены основные показатели очистки питьевой воды от радионуклидов цезия и стронция в динамических условиях, приведенные в таблице.

Фильтр с загрузкой Гл-Гр-ZrO_2 показал лучшие результаты при очистке воды, загрязненной обоими радионуклидами: значения коэффициентов очистки выше при обработке значительно больших объемов воды. Коэффициенты распределения достигли значений $1,2 \cdot 10^4$ мл/г по цезию и $1,98 \cdot 10^3$ мл/г по строн-

цию. При ресурсных испытаниях модели фильтра контролировали изменение pH и жесткости воды, определили ресурс по тяжелым металлам (Zn, Cu, Fe).

Таблица 1 - Сравнение характеристик бытовых фильтров и модели с загрузкой Гл-Гр-ZrO₂

| Характеристики фильтров | Барьер со сменной кассетой «Стандарт» | | Аквафор со сменной кассетой В100-6 | | | Модель фильтра с загрузкой гранулированного глауконита | | | |
|---|---------------------------------------|------|------------------------------------|------|-------|--|-------|-------|-------|
| Пропущенный объем, к.о. | 250 | 500 | 180 | 360 | 1080 | 700 | 1000 | 3000 | 7000 |
| Извлекаемый радионуклид ¹³⁷ Cs | | | | | | | | | |
| Проскок | 0,4 | 0,6 | 0,04 | 0,06 | 0,185 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Коэффициент очистки | 2,5 | 1,6 | 25 | 16,7 | 5,4 | 345.2 | 129.5 | 137.6 | 100.6 |
| Извлекаемый радионуклид ⁹⁰ Sr | | | | | | | | | |
| Проскок | 0,18 | 0,27 | - | - | - | 0.09 | 0.09 | - | - |
| Коэффициент очистки | 5,5 | 3,7 | - | - | - | 13,2 | 13.2 | - | - |

Вывод: оба исследованных бытовых фильтра могут быть рекомендованы для доочистки питьевой воды, содержащей радионуклиды, объемом до 50 – 100 литров в зависимости от уровня ее загрязнения. Использование в качестве загрузки предфильтра Гл-Гр-ZrO₂ позволит значительно увеличить ресурс и улучшить очистку от радионуклидов воды с более высоким уровнем загрязнения, не ухудшая качество питьевой воды по другим показателям.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕРИЕВЫХ РЗМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Никитин Д.И., Шуклин Д.С., Булдакова А.А., Половов И.Б. *, Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.b.polovov@urfu.ru

CERIUM GROUP REE PRODUCTION BY ELECTROLYSIS OF FLUORIDE-CHLORIDE MELTS

Nikitin D.I., Shuklin D.S. Buldakova A.A., Polovov I.B. *, Rebrin O.I.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electrode processes in $\text{LiCl} - \text{REEF}_3$ ($\text{REE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) melts were studied using different electrochemical techniques. It was shown that electrochemical properties of lithium and rare earths are close to each other thus resulting in cooperative reduction under relatively high current density. The chosen conditions were applied for electrolytic production of lanthanum, cerium and neodymium metals.

В мировой практике основным промышленным способом получения редких земель цериевой группы является электролиз оксидно-фторидных расплавов. Основной эксплуатационной проблемой в данных системах является интенсивное выделение анодных газов (прежде всего кислорода), вызывающих анодный эффект и разрушение анода. Другим недостатком данного типа электролитов является их сильная агрессивность по отношению к конструкционным материалам электролизной ванны и недостаточная для производства высокоэнергетичных магнитов чистота получаемого металла.

Более привлекательными с позиции чистоты получаемых металлов, способа организации процесса и физико-химических свойств расплава являются смешанные хлоридно-фторидные электролиты на основе хлорида лития. Однако в научной литературе сведения об электрохимических свойствах и поведении РЗМ в подобных системах отсутствуют. Таким образом, для разработки адекватной модели получения неодима электролизом в подобных средах требуется детальная информация о механизме и кинетике электродных процессов в расплавах $\text{LiCl} - \text{REEF}_3$.

В настоящей работе для изучения кинетики электродных процессов с участием неодима в хлоридно-фторидных расплавах использовали нестационарные методы исследования: циклическую и квадратно-волновую вольтамперометрию, хронопотенциометрию.

Нами показано, что электрохимические свойства РЗМ и лития достаточно близки, вследствие чего восстановление ионов этих металлов происходит при близких потенциалах. Поэтому выбор ширины электрохимического окна для проведения экспериментов был ограничен потенциалами, при которых в элек-

тродных процессах начинают принимать участие ионы лития (около -2 В относительно вольфрамового электрода сравнения в отрицательной области потенциалов) и металлический вольфрам (1,2-1,4 В в положительной области потенциалов). Установлено, что для одних и тех же скоростей развертки потенциала (до 500 мВ/с) токовые максимумы в более концентрированных электролитах превышают таковые для более разбавленных систем, что хорошо согласуется с теоретическими положениями. При этом форма вольтамперных кривых не меняется, причем каких-либо свидетельств наличия в расплаве промежуточных продуктов восстановления неодима не обнаружено. Принимая во внимание значения потенциалов, соответствующих осаждению и растворению металлического неодима, логично связать катодный процесс с разрядом ионов Ln(III) до металла, а последующую анодную реакцию – с окислением образовавшегося металла.

На основании данных по изучению кинетики электродных процессов, сведений о плавкости солевых систем и температур плавления металлов нами предложено выбрать в качестве рабочей температуры 850 – 1050 °С, а электролиз вести из расплава LiCl-LnCl₃. Основываясь на результатах электрохимических исследований, в ходе экспериментов катодную плотность тока варьировали в диапазоне от 3 до 7 А/см². Анодная плотность тока во всех случаях не превышала 0,05 А/см², что на порядок ниже критической величины. Исходная концентрация фторидов РЗМ перед электролизом составляла около 15 мас. %.

В ходе выполнения работ были синтезированы образцы электролитических лантана, церия и неодима, определены выходы по току и охарактеризован химический состав полученных металлов.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАНИЯ ПОЛИАМИНОСТИРОЛА НА СОРБЦИЮ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (IV)

Марчук А.А.^{*}, Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

^{*}E-mail: allexian4@gmail.com

INFLUENCE OF SULFOETHYLATION DEGREE OF POLYAMINOSTYRENE ON SORPTION OF PLATINUM (IV) CHLORIDE COMPLEXES

Marchuk A.A.^{*}, Alifkhanova L.M.k., Petrova Yu.S., Neudachina L.K.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Sorption properties of sorbents based on polyaminostyrene with various degrees of sulfoethylation were investigated. Using the obtained data, it was concluded that sorption of chloride complexes of platinum (IV) decreases with the increase of the degree of sulfoethylation of polyaminostyrene. Optimal conditions for the regeneration of these sorbents were also established.

Уникальные свойства платины делают ее незаменимой в самых разных областях современной техники, в медицине и ювелирной промышленности. Поэтому методы контроля содержания данного металла в различных объектах в настоящее время имеют важное значение. Одним из наиболее перспективных направлений является сорбция платины комплексообразующими материалами с целью последующего ее определения различными инструментальными методами. Цель работы заключалась в исследовании влияния степени сульфэтилирования полиаминостирола на сорбцию хлоридных комплексов платины (IV) в статических условиях.

Объектами исследования являлись сорбенты на основе полиаминостирола со следующими степенями сульфэтилирования: 0.5, 0.7 и 1.0 (СЭПАС 0.5, 0.7 и 1.0, соответственно). Синтез сорбентов описан в [1]. Эксперимент проводили в статических условиях в интервале pH 0,5–4,5 по следующей методике: в ряд конических колб помещали навески сорбента массой 0,0200 г, добавляли 50,0 см³ раствора с определенным значением pH, содержащего 10⁻⁴ моль/дм³ Pt (IV), и оставляли на 5 суток при периодическом перемешивании. После фильтрования определяли содержание ионов металлов в растворах до и после сорбции на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6500. По полученным данным строили зависимости сорбции платины (IV) от pH, представленные на рисунке 1.

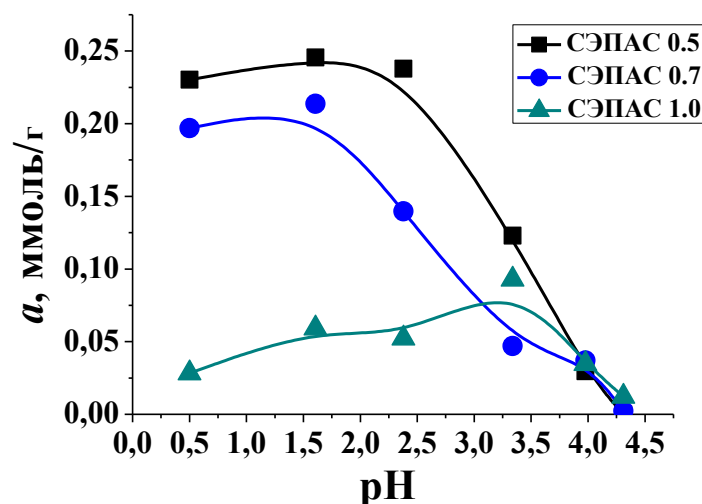


Рис.1. Влияние кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов ионов платины (IV) СЭПАС с различной степенью сульфозетилирования

Установлено, что СЭПАС извлекает хлоридные комплексы платины (IV) в максимальной степени при pH 2,5. При этом с увеличением степени сульфозетилирования полиаминостирола степень извлечения хлоридных комплексов платины (IV) уменьшается. Это обстоятельство можно объяснить уменьшением основности атома азота аминогруппы в составе СЭПАС с увеличением содержания сульфогрупп в его составе. Таким образом, можно предположить, что СЭПАС с максимальной степенью модифицирования окажется наиболее селективным. В частности в случае СЭПАС 1.0 сорбция платины (IV) будет оказывать наименьшее мешающее влияние при извлечении других благородных металлов: палладия (II), золота (III) и т.д.

Также исследована десорбция платины с поверхности СЭПАС с использованием 25,0 см³ 1% раствора тиомочевин в 3,5 моль/дм³ растворе хлороводородной кислоты. Установлено, что в условиях эксперимента степень десорбции платины составила 90%.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006

1. Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.к., Неудачина Л.К. и др. Журнал прикладной химии. 89, 1211 (2016).

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ АММИАЧНО-АЦЕТАТНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ N-2-СУЛЬФОЭТИЛПОЛИАМИНОСТИРОЛОМ СО СТЕПЕНЬЮ МОДИФИЦИРОВАНИЯ 1.0

Мережникова О.И., Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: 9617704129@mail.ru

INFLUENCE OF ACIDITY OF AMMONIUM-ACETATE BUFFER SOLUTION ON SELECTIVITY OF SORPTION OF METAL IONS BY N-2- SULFOETHYLPOLYSTYRENE WITH THE DEGREE OF MODIFICATION 1.0

Merezhnikova O.I.*, Alifkhanova L.M.k, Petrova Yu.S, Neudachina L.K.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Selective properties of sulfoethylated polyaminostyrene with the degree of modification 1.0 with respect to transition and alkaline-earth metal ions were studied at their joint presence in ammonium acetate buffer solution. Selectivity coefficients $K_{Ag(I)/Cu(II)}$ was determined for sorbent with degree of substitution equal to 1.0.

Значение кислотности среды является одним из важнейших параметров при сорбции ионов металлов из раствора. Оно влияет на форму, в которой находится в растворе исследуемый ион, и на состояние ионогенных групп сорбента. Следствием этого является возможность варьирования селективности сорбции и полноты извлечения вещества. Ранее [1] установлено, что сорбент на основе сульфоэтилированного полиаминостирола со степенью модифицирования 0.5 является перспективным материалом для селективного концентрирования ионов серебра (I) из растворов сложного состава. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению свойств сорбентов на основе СЭПАС. Целью данной работы являлось изучение селективных свойств сульфоэтилированного полиаминостирола со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 1.0 (СЭПАС 1.0) по отношению к ионам переходных и щелочноземельных металлов при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе.

Синтез сорбента описан в [1]. Изучена селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПАС 1.0 в аммиачно-ацетатном буферном растворе. Содержание ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

По полученным данным строили зависимости сорбции ионов металлов от pH раствора (см. рисунок 1). Установлено, что в наибольшей степени из аммиачно-ацетатного буферного раствора СЭПАС 1.0 извлекает ионы серебра (I) в

интервале pH 4.0–7.5. Наибольшее мешающее влияние при этом оказывают ионы меди (II) при pH 6.5–8.0. Сорбция остальных ионов металлов незначительна.

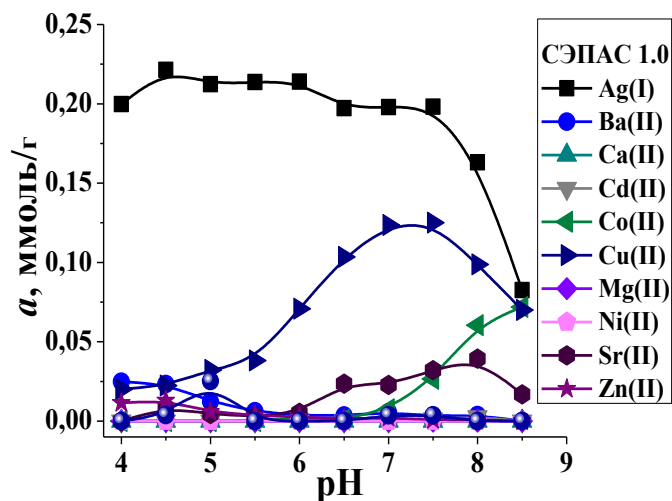


Рис. 1. Извлечение ионов металлов СЭПАС 1.0 в зависимости от pH. Аммиачно-ацетатный буферный раствор. $C_0(\text{Me}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Для количественной характеристики сорбционных свойств СЭПАС 1.0 рассчитаны коэффициенты селективности $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$, равные отношению коэффициентов распределения ионов металлов между раствором и сорбентом. Установлено, что $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$ принимают наибольшее значение, равное 268 при pH 6.0. Значение $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$ для СЭПАС 0.5 в аналогичных условиях составило 30.8 [1]. Таким образом, увеличение содержания сульфогрупп в составе полиаминоэтирола приводит к значительному возрастанию селективности сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II).

Из полученных данных следует, что полиаминоэтирол с максимальной степенью сульфозамещения может быть использован для селективного извлечения ионов серебра (I) из аммиачно-ацетатного буферного раствора в присутствии ионов переходных и щелочноземельных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006

1. Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.к., Неудачина Л.К. и др., Журнал прикладной химии, 89, 1211 (2016).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ

Шадрина Л.М.*, Антипова К.С., Данилов Д.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: shadrina_lm@mail.ru, daniiliinad@gmail.com

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SUPERHYDROPHOBIC COATINGS

L.M. Shadrina*, K.S. Antipova, D.A. Danilov

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The purpose of this research is to find the most suitable way to measure different angles which characterize the properties of the hydrophobic coatings and to create new composition with the best properties possible nowadays.

Супергидрофобными называют поверхности каких-либо твердых материалов, демонстрирующие «эффект лотоса» – при контакте с данной поверхностью капля воды принимает форму, близкую к шарообразной. Впервые данный эффект описал Вильгельм Бартлотт в 1990-х годах. В настоящее время выделяют несколько свойств, которыми обладают гидрофобные поверхности и особое внимание уделяется углу смачивания или краевому углу. Особый интерес вызывают поверхности, обладающие углом смачивания более 150°.

Изучение супергидрофобных свойств поверхностей началось сравнительно недавно, около 20 лет назад. За это время ученые приблизились к колоссальным результатам. Благодаря различным технологиям, в том числе: золь-гель и электродинамическому методу, использованию органических и неорганических наполнителей, методу «шаблонов» было достигнуто состояние, описываемое моделью Касси-Бакстера [1]. В этом состоянии капля располагаемая на поверхности с многомодальной шероховатостью имеет аномально высокий угол смачивания.

В качестве потребительских характеристик создаваемых покрытий были выбраны общепринятые параметры: равновесный краевой угол смачивания, углы натекания и оттекания, угол скатывания, а также предложено использование вылечены скорости «сдувания» для ламинарного потока воздуха равновесной влажности.

В основе разработки покрытий применялись две выбранные стратегии: создание шероховатости из заранее подготовленных методом высокоэнергичного измола частиц с последующей их гидрофобизацией и золь-гель синтез двумодальной гидрофобной системы.

Измерение краевого угла капель дистиллята и дождевой воды объемом 5 и 10 мкл проводилось с использованием ССD микроскопа на стеклянных и эми-

тирующих автомобильный лак покрытиях. На штативе устанавливалась пластинка, обработанная раствором, и микроскоп, система стабилизировалась с использованием электронного гироскопа. Для определения краевого угла снимались 10 кадров новых капель на разных частях пластинки. Для измерения углов применялась графическая платформа GIMP 2, а также рассчитывалось значение угла из соотношения Юнга-Лапласа.

1. Пашинин А.С., диссертация, Создание и исследование супергидрофобных покрытий на поверхности полимерных электроизоляционных материалов (2011)
2. Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов, Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем, ИКЦ «Академкнига» (2004)

ОСАЖДЕНИЕ ФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ LiCl–KCl

Иванов А.Б.*, Волкович В.А., Васин Б.Д., Чукин А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: chuvash@yandex.ru

FORMATION OF RARE EARTH PHOSPHATES IN LiCl–KCl EUTECTIC BASED MELTS

Ivanov A.B.*, Volkovich V.A., Vasin B.D., Chukin A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Formation of rare earth phosphates was studied in the melts based on LiCl–KCl eutectic mixture at 550 °C and various initial phosphate to rare earth mole ratios. The effect of melt stirring on the rate and completeness of the reaction was investigated. For the analysis of the phase composition a full-profile Rietveld analysis of the X-ray diffraction patterns of the precipitates obtained was applied, and the phases were identified using the PDF-2 powder diffraction file database.

В данной работе исследовано образования фосфатов редкоземельных элементов в расплавах на основе эвтектической смеси LiCl–KCl при 550 °C, при различных начальных молярных соотношениях PO_4^{3-} : РЗЭ. В качестве осадителя использовался фосфат натрия (Na_3PO_4). Ранее [1] было установлено, что в статическом режиме для завершения процесса осаждения необходимо 4 часа. В настоящей работе процесс осаждения проводили в динамическом режиме. Рабочий расплав принудительно перемешивали при помощи механической погружной мешалки, выполненной из молибдена. Эксперименты выполняли под атмосферой аргона.

По результатам экспериментов было определено время, необходимое для завершения процесса. Определение размера частиц получаемых фосфатов выполняли при помощи лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit. Измерения проводили как с использованием ультразвукового воздействия на образцы, так и без него. Проведено исследование структуры образующихся фосфатов с помощью метода рентгеновской дифракции (дифрактометр X'Pert PRO в CuK_α излучении с β -фильтром (Ni) на вторичном пучке). Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием программы полнопрофильного анализа Rietvelda и картотеки PDF-2.

Установлено, что осаждение фосфатов редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в динамическом режиме оказывает влияние на продолжительность процесса и на гранулометрический состав образующихся фосфатов РЗЭ.

1. V.A. Volkovich, A.B. Ivanov, S.M. Yakimov, I.B. Polovov, B.D. Vasin, A.V. Chukin, A.K. Shtolts, "Formation of rare earth phosphates in NaCl-2CsCl based melts", in: Proceedings of 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology (MS 9), 5-9 June 2011, Trondheim, Norway, Trondheim, NTNU, 2011, p. 441-448.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕШАЮЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ В МЕТОДИКЕ АНАЛИЗА РАДИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

Томашова Л.А.^{*}, Семенищев В.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

^{*}E-mail: tomashoval@yandex.ru

THE STUDY OF BEHAVIOR OF INTERFERENCE RADIONUCLIDES IN THE METHOD OF RADIUM ANALYSIS IN DRINKING WATER

Tomashova L.A., Semenishchev V.S.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The behavior of interfering radionuclides in the radium analysis technique in drinking water was studied. The yields of bismuth, uranium, and thorium at various stages of radium analysis were determined.

Одна из самых актуальных проблем нашего века – снабжение населения качественной питьевой водой. Люди в этих целях используют источники как про-

шедшие предварительную обработку (покупка бутилированной воды), так и не прошедшие (самостоятельный отбор из подземных источников). Обычно население считает, что природные воды заведомо чистые, но это не так. В них могут содержаться повышенные концентрации тяжелых металлов, нефтепродуктов и различных радионуклидов.

В предыдущих работах было исследовано содержание радия (^{224}Ra , ^{226}Ra) в природных питьевых подземных водах. Методика анализа радия включает в себя сорбционное концентрирование радия из необработанной пробы воды в динамическом режиме на сорбенте Т-5 (гидратированный диоксид титана), десорбцию раствором соляной кислоты, корректировку pH, сорбцию радия на тонкослойном диоксиде марганца ($\text{MnO}_2\text{--ТАЦ}$) и измерение источника. В данной работе было изучено поведение мешающих радионуклидов в методике анализа радия в подземных питьевых водах. Были определены выходы висмута, урана и тория на различных стадиях анализа радия (табл. 1). Выбраны данные радионуклиды, так как они входят в состав природных радиоактивных семейств, частью которых является и исследуемый радий.

Конечный источник радия измеряют на спектрометре, каждый изотоп радия имеет определенную энергию. Полученные в результате измерения пики могут перекрываться пиками схожих энергий. Так, определению ^{228}Ra , являющемуся β -излучателем, будут мешать другие β -излучатели, такие как ^{210}Bi , ^{234}Th .

Схожую энергию излучения с ^{226}Ra (4,78 МэВ, 4,6 МэВ) имеют α -излучающие ^{234}U (4,78 МэВ и 4,72 МэВ) и ^{230}Th (4,68 МэВ). А схожую энергию излучения с ^{224}Ra (5,69 МэВ, 5,45 МэВ) имеет ^{228}Th (5,42 МэВ).

Таблица 1 – Выход радия и некоторых мешающих его определению элементов на различных стадиях анализа

| Радионуклид | Объем | Выход на стадии сорбции, % | Выход на стадии десорбции, % | Выход в элюат, % | Выход радионуклида в измерительный источник, % |
|-------------|-------|----------------------------|------------------------------|------------------|--|
| Ra | 1 л | - | - | - | 75 ± 5 |
| Th | 1л | 89,7 | 0,62 | 0,56 | 0,008 |
| | 5 л | - | 7,5 | - | 2,8 |
| Bi | 1 л | 33,4 | 64,1 | 21,4 | 0,16 |
| | 5 л | 67,0 | 51,4 | 34,5 | 0,56 |
| U | 1 л | 99,6 | - | - | 1,86 |

По результатам проведения анализа на меченых растворах было определено, что химический выход радия в ходе анализа составляет 70 ± 5 %.

Около 90 % тория сорбирует сорбент марки Т-5, при этом после десорбции он почти весь остается в колонке. В итоге в конечном источнике остается только до 3 % начальной активности тория. Конечный выход урана не превышает 2 % от начальной активности. Висмут плохо сорбируется и на Т-5, и на тонкослой-

ном диоксиде марганца, поэтому конечный выход висмута не превышает 1 % от начальной активности.

Таким образом, можно сказать, что разработанная методика анализа радия является достаточно селективной.

ЛАНТАНОТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ САМАРИЯ И ИТТЕРБИЯ

Фофанов Г.Л., Петров А.И., Гапеевцев А.С., Иванов В.А., Щетинский А.В.,
Половов И.Б. *, Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.b.polovov@urfu.ru

LANTANOTHERMIC METHOD OF SAMARIUM AND YTTERBIUM REDUCTION

Fofanov G.L., Petrov A.I., Gapeevtsev A.S., Ivanov V.A., Schetinsky A.V.,
Polovov I.B. *, Rebrin O.I.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The method of lanthanothermic reduction was proposed for production of metallic samarium and ytterbium. Their oxides were used as a crude material. The optimal conditions of the processes were determined. The enlarged lots of metals were produced using specially designed set-up.

В современном мире в соответствии с требованиями научно-технического прогресса сохраняется устойчивый рост потребления редкоземельных элементов и скандия. Уровни потребления РЗЭ в промышленно развитых странах мира уже на протяжении нескольких десятков лет служат четкими индикаторами экономического развития и национальной безопасности. В настоящее время в России отсутствуют промышленные производства по получению редкоземельных металлов методами восстановительной плавки. Из мировой практики известно, что в качестве восстановителя наиболее широко используются металлический кальций и литий.

Проведенный термодинамический анализ показал, что фториды таких РЗМ как самарий и иттербий восстанавливаются литием и кальцием в условиях лишь частично (не более, чем на 80 %), а в предварительных экспериментах было установлено, что выход готового продукта при восстановлении фторидов самария и иттербия литием в реальных условиях не превышает 20 %.

Высокая упругость паров самария и иттербия при повышенных температурах позволяет отгонять эти металлы при пониженных давлениях из реакцион-

ной зоны, совмещая операции получения и рафинирования. Поэтому в настоящей работе также предложено использовать в качестве восстановителя металлический лантан, а восстановительную плавку вести при пониженном давлении, тем самым реализуя процесс дистилляции получаемых металлов.

Исследованы зависимости степени восстановления от технологических параметров подготовки шихты (геометрические размеры таблетки, усилие прессования таблеток) и параметров восстановительной плавки (температура, избыток металла-восстановителя, остаточное давление аргона, время выдержки). Установлено, что показатели процесса улучшаются при возрастании удельного давления при прессовании таблеток и перестают меняться при стабилизации размеров таблеток.

Найдены оптимальные условия проведения процессов. Так, например, для получения иттербия необходимо, чтобы избыток металла восстановителя составлял 5 %, температура выдержки – 1100 °С, остаточное давление аргона в системе – 5 мм.рт.ст., время выдержки при заданной температуре – 4 часа. Как и следовало ожидать, исходя из физико-химических свойств, оксид самария восстанавливается лантаном с большими трудностями, чем оксид иттербия. Для получения степени восстановления более 90% необходимо снижать давление до 10^{-3} - 10^{-4} мм рт. ст., повышать температуру до 1150-1200 °С и удлинять выдержки в нагретом состоянии.

В соответствии с описанными выше технологическими условиями для определения технологических показателей получения самария и иттербия лантанотермическим восстановлением на исследовательской установке ЛУ-С(И)-ВП были проведены укрупненные балансовые эксперименты, в ходе которых были получены партии металлов, а также подтверждены оптимальные параметры проведения технологических операций, которые взяты за рекомендуемые для технико-экономических расчетов. Проведенный химический анализ указал на высокую чистоту получаемых продуктов.

The study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of subsidizing agreement of September 29, 2014 (no. 14.581.21.0002, unique agreement identifier RFMEFI58114X0002) of the Federal Target Program “Research and Development in Priority Directions of the Progress of the Scientific and Technological Complex of Russia for the Years 2014–2020.”

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОНТАКТА НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НИОБИЕМ

Фофанов Г.Л., Мухамадеев А.С., Половов И.Б. *, Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.b.polovov@urfu.ru

INVESTIGATION OF THE PROCESSES IN CONTACT OF NIOBIUM- CONTAINING CHLORIDE MELTS WITH NIOBIUM METAL

Fofanov G.L., Muhamadeev A.S., Polovov I.B. *, Rebrin O.I.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In the current study we found that upon contacting metallic niobium with a melt containing higher oxidation state niobium ions the average oxidation state of niobium in the salt phase, mass of the metal and potential difference between niobium and indicator electrodes decrease. After certain period of time these parameters tend to achieve certain constant values. This moment corresponds to the stationary state of the system. Analysis of the experimental data showed that the mixture of niobium (III) and (IV) ions is the final product of interaction of niobium-containing chloride melts with niobium metal and, therefore, a mixture of niobium ions in two oxidation states is present in equilibrium with the metal. The average oxidation state of niobium in the obtained melts (after contacting with Nb metal) increases with increasing niobium concentration. This observation correlates with the results of cathodic current efficiency measurements during niobium electrorefining. Thermodynamic calculations were performed using niobium red-ox and equilibrium electrode potentials in NaCl-KCl based melts at 700 °C. The results confirmed that equilibrium oxidation state of niobium in the fused chloride can increase with increasing total concentration of niobium in the melt.

В настоящее время во всем мире наблюдается увеличение спроса на высокочистый металлический ниобий. Такая тенденция вызвана расширением применения ниобия и сплавов на его основе в различных областях новой техники - машиностроении, авиакосмической индустрии, атомной энергетике, химической промышленности и радиоэлектронике. Перспективным способом получения высокочистого ниобия является электролитическое рафинирование в хлоридных расплавах.

Стабилизация валентного состояния ниобия в рафинировочных ваннах может быть обеспечена в процессе длительного контакта металлического ниобия с ниобийсодержащим расплавом. В литературе показано, что в случае использования неравновесных с металлом электролитов, на катоде получают рыхлые, относительно плохо сцепленные осадки, которые содержат много электролита

Показано, что в процессе выдержки расплава, содержащего ионы ниобия в высших степенях окисления, с металлом средняя степень окисления ниобия,

масса ниобия и разность потенциалов между ниобиевым и индикаторным электродом уменьшаются, асимптотически приближаясь к некоторому постоянному значению. Эти факты свидетельствуют о стремлении системы к стационарному состоянию. Установлено, что продуктом реакции является смесь ионов трех- и четырехвалентного ниобия. Следует указать на обнаруженное нами явление увеличения средней степени окисления по мере роста концентрации ниобия в выдержанном в контакте с металлом электролите (рисунок 1), что подтверждено измерениями катодных выходов по току при электрорафинировании ниобия. Полученные результаты подтверждены расчетом средней степени окисления ниобия в зависимости от его общей концентрации по литературным данным о стандартных окислительно-восстановительных и равновесных потенциалах ниобия в $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{эКВ}}$ при 700°C .

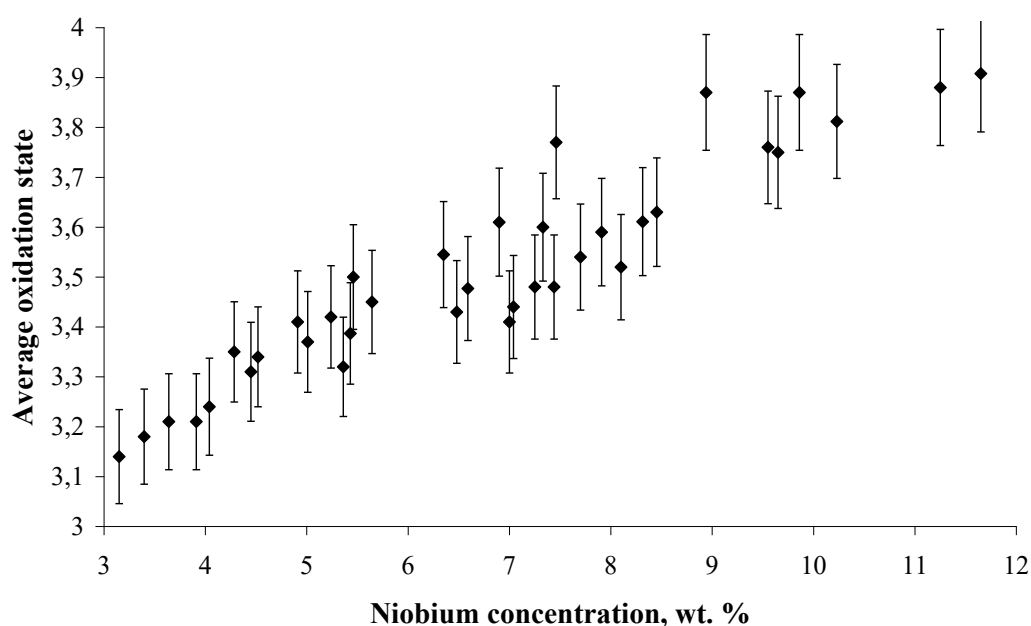


Рис. 1. Зависимость средней степени окисления ниобия от концентрации металла в электролите

Таким образом, продуктами взаимодействия металлического ниобия с расплавами на основе $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{эКВ}}$, содержащими ниобий в степенях окисления +5 и +4 является смесь ионов трех- и четырехвалентного ниобия, причем с ростом концентрации ниобия в электролите его интегральная степень окисления увеличивается.

СИНТЕЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ «ЦЕРИЕВОЙ» ГРУППЫ

Максимцев К.В.^{*}, Мухамадеев А.С., Крылосов А.В., Кузнецова Е.А.,
Половов И.Б., Чукин А.В., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: kmaxs-1995@mail.ru

SYNTHESIS OF ALUMINIUM-BASED ALLOYS WITH CERIUM GROUP RARE EARTH METALS

Maksimtsev K.V.^{*}, Muhamadeev A.S., Krylosov A.V., Kuznetsova E.A.,
Polovov I.B., Chukin A.V., Rebrin O.I.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The exchange reaction between aluminum metal and lanthanum, cerium and neodymium fluoride is proposed for REE-Al master alloy synthesis. Thermodynamic analysis of such reaction was performed. The structure and the chemical composition on the synthesized alloys with different REE concentration was investigated.

В современной авиационной промышленности используются сплавы на основе алюминия, обладающие высокой жаропрочностью, малым удельным весом и хорошими механическими свойствами. Одним из вариантов легирования сплавов на основе алюминия является их легирование металлическими РЗМ. Однако прямое введение добавок металла к авиационным сплавам связано с большими трудностями, вследствие чего более целесообразно использовать для этой цели лигатур алюминий-РЗМ.

В настоящей работе для получения сплавов «РЗМ - алюминий» предложено использовать обменную реакцию между фторидами РЗМ цериевой группы и металлическим алюминием. На основании проведенного термодинамического анализа и данных об активности в системах «РЗМ - алюминий» сделан вывод о возможности протекания данного процесса.

Используя найденные значения, нами сделан вывод, что уменьшение температуры реакции позволяет уменьшить значение энергии Гиббса процесса. Однако температура процесса должна превышать температуру плавления алюминия. Для того чтобы защитить поверхность полученного сплава от окисления, нами также предложено использовать шлак. Также было показано, что процесс сплавления возможно проводить в алуновом тиглях при инертной атмосфере (Ar) при температуре 750 °С в течение 8 часов. При этом получается компактные сплавы Al-РЗМ, легко отделяемые от солевой фазы. Тем не менее, технология получения лигатуры на основе Al-РЗМ также должна включать операцию по механическому отделению готового продукта.

На основе проведенных балансовых экспериментов получены данные по получению лигатур на основе РЗМ, синтезированных обменными реакциями, определены технологические показатели (расходы реагентов и электроэнергии, выходы по переделам и т.п.).

СТРУКТУРА, ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГАТУР АЛЮМИНИЙ-РЗМ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Максимцев К.В.*, Мухамадеев А.С., Крылосов А.В., Половов И.Б.,
Афонин Ю.Д., Жилияков А.Ю., Беликов С.В., Чукин А.В., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: kmaxs-1995@mail.ru

STRUCTURE, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM-REE MASTER ALLOYS OBTAINED BY EXCHANGE PROCESSES

Maksimtsev K.V.*, Muhamadeev A.S., Krylosov A.V., Polovov I.B., Afonin Yu.D.,
Zhilyakov A.Yu., Belikov S.V., Chukin A.V., Rebrin O.I.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The exchange reactions between aluminum metal and REE fluorides are proposed for Al-REE master alloy synthesis. The structure on the synthesized alloys with different gadolinium concentration was investigated. It was shown that Al and Al_3REE are the main phases in the alloys. Mechanical and thermophysical properties of the obtained master-alloys were measured.

В современной авиакосмической промышленности используются сплавы на основе титана, обладающие высокой жаропрочностью, малым удельным весом и хорошими механическими свойствами. Одним из вариантов легирования сплавов на основе титана является использование металлических РЗМ иттриевой группы. Однако прямое введение добавок металлов к титановым материалам связано с большими трудностями, вследствие чего более целесообразно использовать в качестве легирующей добавки сплавов лигатуры алюминий-РЗМ.

В настоящей работе для получения сплавов «алюминий - РЗМ» предложено использовать обменную реакцию между фторидом РЗМ и металлическим алюминием. На основании проведенного термодинамического анализа и данных об активности в системах «РЗМ - алюминий» сделан вывод о возможности протекания данного процесса.

Используя найденные значения, нами сделан вывод, что уменьшение температуры реакции позволяет уменьшить значение энергии Гиббса процесса. Однако температура процесса должна превышать температуру плавления алюминия. Для того чтобы защитить поверхность полученного сплава от окисления, нами также предложено использовать шлаки различного состава.

Технологические характеристики процесса восстановления РЗМ удовлетворительны – выход гадолиния в конечный продукт превышал 80 %, а остаточная концентрация РЗМ в электролите составляла менее 4 мас. %.

На основе данных сканирующей электронной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного микроанализа сделан вывод о двухфазной структуре образующихся лигатур – они состоят из алюминиевой матрицы, в которую вкраплены цепочки интерметаллических соединений.

Образцы сплавов с различной концентрацией гадолиния были подвергнуты дифференциальной сканирующей калориметрии и одночашечному дифференциальному термическому анализу. Результаты измерений коррелируют друг с другом, а также с фазовой диаграммой системы «Al-РЗМ».

В специальной серии экспериментов определены механические свойства и микротвердость образцов, которые также зависят от концентрации РЗМ в лигатуре.

УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ ПЕНТАХЛОРИДА НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Савастьянова А.С., Фофанов Г.Л., Половов И.Б.*

Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.b.polovov@urfu.ru

STABILITY OF NIOBIUM PENTACHLORIDE SOLUTIONS IN CHLORIDE MELTS

Savastianova A.S., Fofanov G.L., Polovov I.B.*

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Dissolution of niobium pentachloride in molten alkali chlorides was studied in NaCl-KCl, NaCl-CsCl, NaCl-KCl-CsCl and LiCl-KCl based melts and the progress of the dissolution was followed by *in situ* spectroscopy measurements and oxidimetry. The obtained results indicate that NbCl_6^- species constituted the main product of this reaction. At relatively high niobium concentrations in the melt NbCl_6^- , however, partly decomposed yielding NbCl_6^{2-} and chlorine gas. The influence of temperature and average radius of solvent cation on concentration of formed niobium (IV) species were investigated.

Расплавленные галогениды обладают целым рядом уникальных свойств, что делает их востребованными в различных областях современных инновационных технологий. С другой стороны, изучение физико-химического поведения переходных металлов в галоидных солях позволяет глубже понять природу и строение комплексных соединений в ионных средах. Наиболее важная информация о структуре ионных жидкостей может быть получена при использовании структурочувствительных методов исследования, в частности *in situ* электронной спектроскопии поглощения.

В настоящей работе представлены результаты спектроскопического исследования процессов растворения пентахлорида ниобия в эвтектических смесях $(\text{Li-K})\text{Cl}_{\text{эвт}}$, $(\text{Na-K-Cs})\text{Cl}_{\text{эвт}}$, $(\text{Na-Cs})\text{Cl}_{\text{эвт}}$ и эквимольном расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}$ в интервале температур от 450 до 750 °C. Съемку электронных спектров поглощения (ЭСП) в диапазоне от 190 до 1700 нм выполняли на оригинальной установке, созданной на базе спектрометров AvaSpec-2048FT и NIR256. Все операции осуществляли в перчаточном боксе Glovebox Systems, заполненном аргоном, в котором содержание влаги и кислорода контролируется на уровне менее 1 ppm. Для определения средней степени окисления ниобия в замороженных плавах использовали метод оксидиметрии.

Введение NbCl_5 в хлоридный расплав также приводит к образованию комплексов ниобия (V), NbCl_6^- . Однако, увеличение концентрации ионов Nb(V) в электролите приводит к их частичному разложению с образованием комплексов NbCl_6^{2-} и газообразного хлора. Рост температуры и уменьшение среднего радиуса соли-растворителя приводит к интенсификации диспропорционирования NbCl_6^- . Подобная зависимость может быть объяснена нестабильностью пентахлорида ниобия, что подтверждается результатами термодинамического моделирования в программном комплексе HSC Chemistry. Термодинамические расчеты свидетельствуют о том, что увеличение температуры приводит к сдвигу равновесия в сторону ионов ниобия (IV). Увеличение стабильности Nb(V) -содержащих расплавов с ростом среднего радиуса катиона соли-растворителя может быть объяснено заменой ионов калия на имеющие меньший ионный момент ионы цезия во второй координационной сфере.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОНИТРАТОВ ИТТРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

Буйначев С.В.*, Машковцев М.А., Алешин Д.К., Жиренкина Н.В., Гордеев Е.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: iammaggot55@yandex.ru

THE PRODUCTION OF LAYER YTTRIUM HYDROXONITRATES WITH CONTROLLED PROPERTIES

Buynachev S.V.*, Mashkovcev M.A., Aleshin D.K., Zhirenkina N.V., Gordeev E.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The work shows that the pH value of the precipitation has a significant effect on the yttrium hydroxonitrates properties. It is shown that at pH =8 particles have a regular shape close to spherical that is caused by layer-by-layer build-up of nucleus during precipitation.

Слоистые гидроксонитраты являются перспективным сырьем для получения кислородсодержащих соединений РЗЭ с регулируемыми свойствами. Оксид иттрия обладает комплексом свойств, обеспечивающих его широкое применение в различных областях промышленности: электронике, керамической промышленности, металлургии. Задача поиск простого и дешёвого метода синтеза, обеспечивающего получение оксида иттрия с заданными свойствами (дисперсность, морфология, удельная поверхность, пористость и дефектность) на сегодняшний день является актуальной. Работа направлена на изучение влияния условий синтеза на свойства гидроксонитратов иттрия и продуктов их термического разложения.

Осаждение гидроксонитратов проводили путем одновременного сливания раствора нитрата иттрия и водного раствора аммиака в общий реакционный объём при перемешивании при постоянном значении pH равном 8 и 10. После осаждения образцы гидроксонитратов иттрия отделяли от маточного раствора путем фильтрации, последовательно подвергали сушке при 120 °С в течении 4-х часов и обжигу при 1000 °С в течении 2-х часов. Свойства образцов гидроксонитратов иттрия и продуктов их термического разложения исследовали при помощи методов лазерной дифракции, электронной и оптической микроскопии, рентгеновского фазового анализа и метода низкотемпературной адсорбции азота.

Рентгеновский фазовый анализ показал, что в обоих случаях на стадии осаждения формируются слоистые гидроксонитраты иттрия полностью переходящие в оксид при 1000°С. Частицы гидроксонитрата иттрия, полученные в процессе осаждения при постоянном значении pH=8 (далее образец pH=8) имеют сфероидальную форму и узкое распределение частиц по размерам, в процессе сушки и термообработки форма частиц и их размер не претерпевают суще-

ственных изменений. Частицы гидроксонитрата иттрия, полученные при постоянном значении $pH=10$ (далее образец $pH=10$), образуют гель с широким распределением частиц по размерам, в процессе сушки и последующей термообработки частицы агрегируют с образованием крупных агломератов осколочной формы. Помимо этого, образец $pH=8$ после обжига характеризуется существенно более низким размером ОКР, высоким значением удельной поверхности и пористости. Электронная микроскопия показала, что частицы образца $pH=8$ составлены из высоко разупорядоченных листов толщиной не более 50 нм, образующих разветвленный пористый каркас, тогда как частицы образца $pH=10$ составлены из плотноупакованных кристаллитов с размером от 50 до 500 нм сферической или цилиндрической формы.

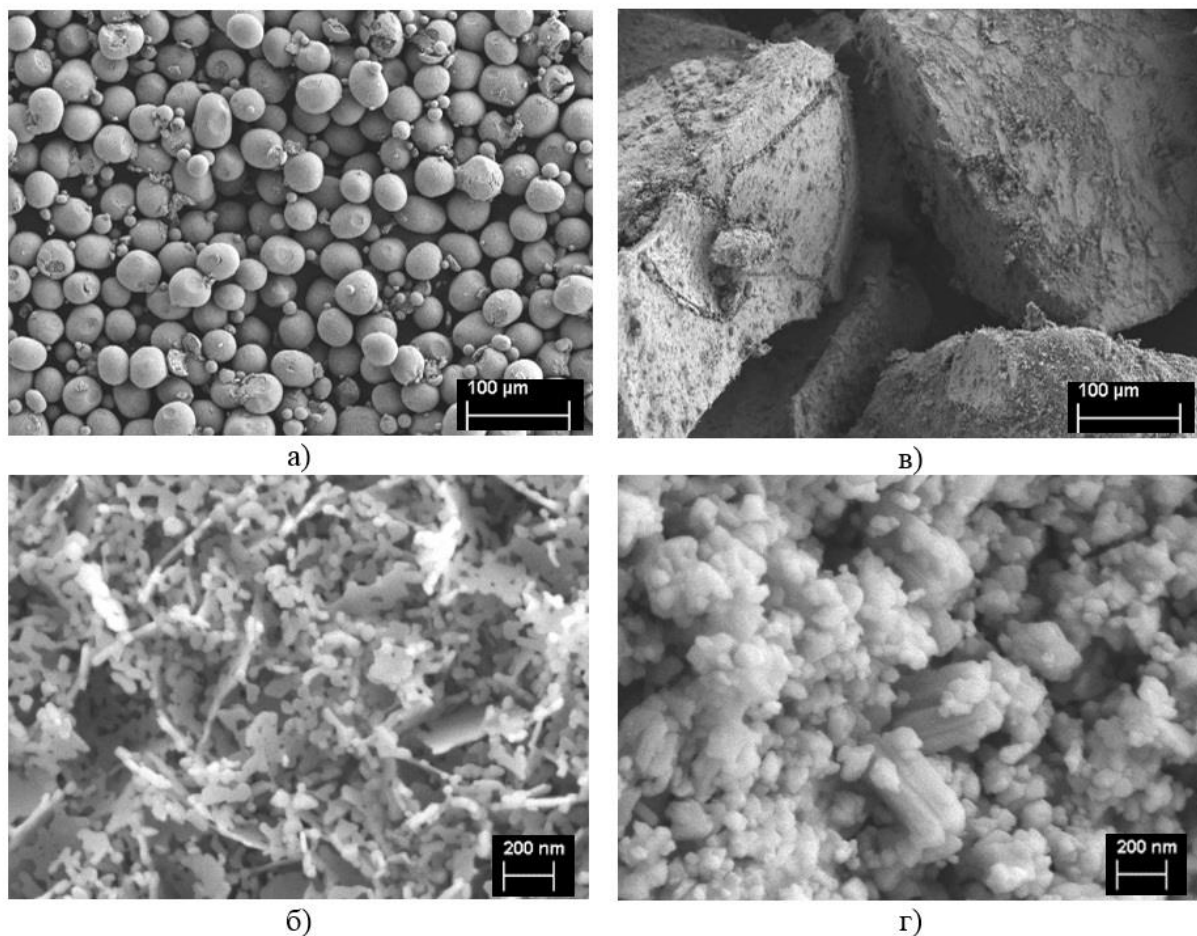


Рис. 1. СЭМ-изображения оксидов иттрия, полученных путем обжига гидроксонитратов при температуре 1000С. а) и б) образец $pH=8$; в) и г) образец $pH=10$

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОРБЦИИ АЛЬФА-ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ НА ТОНКОСЛОЙНОМ ДИОКСИДЕ МАРГАНЦА

Глазырин С.В.^{*}, Семенищев В.С., Бетенеков Н.Д.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: serega11pult@yahoo.com

THE STUDY OF SORPTION OF ALPHA EMITTERS BY A THIN-LAYER MANGANESE DIOXIDE

Glazyrin S.V.^{*}, Semenishchev V.S., Betenkov N.D.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The paper deals with the study of sorption of alpha emitters (uranium, thorium) by a thin-layer manganese dioxide based on cellulose triacetate. It is shown that the quality of alpha spectrum of the saturated sorbent depends on sorption time due to diffusion of an alpha emitter into the manganese dioxide layer.

Анализ природных радионуклидов в питьевых водах является важной задачей. В предыдущей работе [1] мы описывали методику анализа изотопов радия в природных водах, основанную на предварительном концентрировании радия и дальнейшем его селективном извлечении тонкослойным диоксидом марганца на триацетатцеллюлозе (MnO_2 –ТАЦ). В процессе разработки методики было установлено, что качество получаемого альфа-спектра падает с увеличением времени сорбции радия (увеличивается ширина пика на половины высоты) за счет диффузии радия вглубь слоя диоксида марганца.

В данной работе были изучены особенности сорбции урана и тория на сорбенте MnO_2 –ТАЦ. В данных экспериментах 25 мл раствора, содержащего уран при $\text{pH} = 6 \pm 1$ или торий при $\text{pH} = 1,6 \pm 0,2$, приводили в контакт с 5 см^2 MnO_2 –ТАЦ и выдерживали в течение различного времени (от 1 часа до 2 недель), а затем измеряли насыщенный сорбент на альфа-спектрометре. Поскольку качество альфа-спектра зависит также и от толщины источника, в экспериментах были использованы относительно короткоживущие изотопы ^{230}Th (80000 лет) и ^{233}U (150000 лет), что позволило при приемлемой для измерения активности получить концентрации урана и тория в растворе 0,01 и 5 мкг/л соответственно.

На рис. 1 в качестве примера представлены альфа-спектры дисков MnO_2 –ТАЦ после сорбции ^{230}Th в течение различного времени. Видно, что увеличение времени выдержки сорбента в растворе приводит к ухудшению качества альфа-спектра, что можно объяснить диффузией ионов тория вглубь матрицы диоксида марганца. Таким образом, данный эффект можно использовать для изучения особенностей диффузии альфа-излучателей при сорбции на тонкослойных сорбентах.

Сопоставление полученных данных по сорбции радия, урана и тория, показало, что скорость диффузии этих элементов в диоксиде марганца располагается в ряду: $\text{Th}^{4+} > \text{Ra}^{2+} > \text{UO}_2^{2+}$, что хорошо коррелирует с увеличением радиусов гидратированных ионов этих элементов.

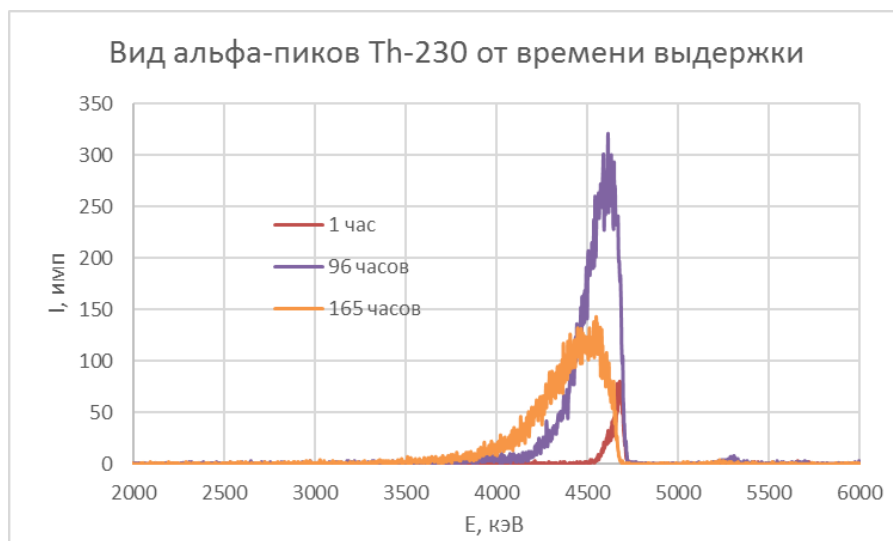


Рис. 1. Вид альфа-спектров ^{230}Th в зависимости от времени выдержки MnO_2 –ТАЦ в растворе тория

Также были проведены сравнительные эксперименты по сорбции ^{233}U в присутствии и отсутствии карбонат-ионов в растворе. Было показано, что наличие карбонат-ионов резко подавляет сорбцию урана за счет образования уранилкарбонатных комплексов. В то же время, скорость диффузии урана при сорбции из карбонатной среды оказалась выше, чем при сорбции из бескарбонатной. Этот факт можно объяснить тем, что в первом случае происходит разложение карбонатного комплекса на поверхности сорбента и дальнейшая диффузия негидратированного уранил-иона, тогда как во втором случае сорбируется гидратированный ион, имеющий больший радиус.

1. Semenishchev V.S., Betenkov N.D. et al., AIP Conference Proceedings, 1886, 020061 (2017).

**РАЗРАБОТКА ФОСФАТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
КЛИНОПТИЛОЛИТА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СТРОНЦИЯ
ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

Рябухина В.Г.*, Воронина А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: edinaroga@mail.ru

**DEVELOPMENT OF PHOSPHATE SORBENTS BASED ON
CLINOPTILOLITE FOR CONCENTRATION STRONTIUM
FROM WATER MEDIA**

Ryabukhina V.G. *, Voronina A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The work is devoted to the synthesis of clinoptilolite modified with iron and manganese phosphate for sorption of strontium. The distribution coefficients of strontium are determined.

Использование ядерной энергии решает многие проблемы, вставшие перед человечеством на пороге третьего тысячелетия — энергетические, экологические, технологические. Поэтому доля ядерной энергетики в мире увеличивается. Так по данным ГК Росатом по итогам 2016 года атомными станциями России было выработано 196,37 млрд кВт.ч. С увеличением количества атомных электростанций растет и радиоактивное загрязнение окружающей среды. В среднесрочной перспективе наибольший вклад в загрязнение местности вносят радионуклиды Cs-137 и Sr-90. Разработка новых сорбентов для концентрирования стронция из водных сред различного происхождения имеет важное практическое значение.

Для удаления стронция из почвенных растворов могут быть применены модифицированные сорбенты на основе природных алюмосиликатов, обладающие экологической безопасностью. На основе клиноптилолита методами поверхностного и тонкослойного модифицирования получали гидроксиды и фосфаты железа и марганца. Проведено исследование статистики сорбции стронция из водопроводной воды разработанными образцами сорбентов. Коэффициенты распределения стронция (K_d) и статические обменные ёмкости (СОЕ) фосфатов железа и фосфатированного клиноптилолита приведены в таблице 1.

Из полученных результатов видно, что коэффициенты распределения цезия образцами фосфата железа (образцы 1-4), полученными разными способами, совпадают в пределах погрешности и составляют $\sim 10^4$ мл/г. Аналогичные коэффициенты распределения дают фосфатированные образцы клиноптилолита (образцы 6 и 8). При этом очевидно, что статическая обменная ёмкость по

стронцию образцов фосфата железа значительно выше, чем фосфатированных образцов клиноптилолита.

Таблица 1. Статические характеристики сорбентов по отношению к стронцию

| Образец сорбента | Концентрационный диапазон, мг/л | $\lg K_d$, мл/г | СОЕ, мг/г |
|------------------|---------------------------------|------------------|-----------|
| 1 | $10^{-4} - 10^3$ | $4,1 \pm 0,7$ | 845 |
| 2 | $10^{-4} - 10^3$ | $3,7 \pm 0,1$ | 607 |
| 3 | $10^{-4} - 10^3$ | $3,57 \pm 0,02$ | 565 |
| 4 | $10^{-4} - 10^3$ | $4,1 \pm 1,1$ | 1,4 |
| 5 | $10^{-6} - 10^3$ | $3,2 \pm 0,3$ | 8,5 |
| 6 | $10^{-6} - 10^3$ | $4,2 \pm 0,3$ | 69,5 |
| 7 | $10^{-6} - 10^3$ | $3,6 \pm 0,3$ | 626 |
| 8 | $10^{-6} - 10^3$ | $4,3 \pm 0,3$ | 108 |

Таким образом, модифицирование клиноптилолита фосфатом железа и фосфатом марганца приводит к увеличению коэффициентов распределения и СОЕ по стронцию по сравнению с природным клиноптилолитом ($\lg K_d = 3,4 \pm 0,4$, СОЕ=63 мг/г для природного клиноптилолита) и представляет интерес для получения сорбентов для реабилитации радиоактивно-загрязненных территорий.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КЕРАМИКАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ДОПАНТАМИ

Фролов Е.И.^{1*}, Смирнов Н.О.², Звонарёв С.В.²

¹⁾ Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

²⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail frolov_zhenya@inbox.ru

PHASE TRANSFORMATIONS IN ALUMINA CERAMICS WITH IMPURITIES

Frolov E.I.^{1*}, Smirnov N.O.², Zvonarev S.V.²

¹⁾ Samara State Technical University, Samara, Russia

²⁾ Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

DTA analysis was performed to determine phase transformations in systems based on an aluminum oxide matrix with chromium, magnesium and manganese impurities. The data of DTA analysis will be used to select the optimum sintering parameters in high-temperature furnaces in vacuum and in air in order to obtain luminescent ceramics.

Введение различных допантов в исходную матрицу приводит к существенному изменению физических свойств материала. Оксидные системы с различными допантами в настоящее время имеют перспективное применение в виде керамик. Керамические структуры обладают более высокой механической прочностью и стабильностью свойств. Кроме того, из керамик можно изготовить образцы с необходимой формой и размерами. При изготовлении керамик важным является определение оптимальных параметров при спекании образцов в высокотемпературных печах в вакууме и на воздухе. В этой связи важным является получение полной информации о кристаллографических изменениях, происходящих в образце при увеличении температуры.

В качестве объектов исследования были выбраны пористые матрицы в виде компактов, полученные методом холодного статического прессования высокочистого (99,997%) коммерческого нанопорошка оксида алюминия, изготовленного алколюлятным методом, со средним размером частиц 70-150 нм на гидравлическом прессе ПРГ-1-50 в металлических пресс-формах при давлении 0,7 ГПа. Матрицы Al_2O_3 были пропитаны в растворах нитрата хрома, магния и марганца с помощью циклического процесса погружения матрицы в раствор с известной концентрацией и последующей сушкой в электрической печи на воздухе.

Для определения фазовых превращений в полученных оксидных системах с допантами, т.е. исследования наличия новых полиморфным модификаций в твердой фазе, использовался дифференциальный термический анализ (ДТА), позволяющий с высокой точностью изучать указанные процессы, в том числе в оксидных смесях, имеющих незначительную концентрацию примеси. При этом данный метод позволяет также оценить возможности существования и особенности ионообменных процессов в изучаемых составах, в интервалах температур 25-900 °С. Дополнительно для ряда образцов, в которых была такая необходимость, определена зависимость изменения массы и её скорость от температуры методом дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГА) для уточнения содержания избыточной влаги (кристаллизационной воды) в готовых образцах керамики.

В результате проведенных экспериментов показано существенное отличие в существующих полиморфных модификациях в твердой фазе в образцах, допированных разными способами: пропиткой в растворе примеси и смешиванием порошком. Установлено, что время пропитки и концентрации примеси влияют на фазовые превращения в синтезированной керамике.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00085.

ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ NO_x В АТМОСФЕРНОЙ КАМЕРЕ СГОРАНИЯ

Филиппов П.С., Рыжков А.Ф.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: fps_proxi@mail.ru

VALIDATION OF THE THERMAL NO_x FORMATION MODEL IN A ATMOSPHERIC COMBUSTION CHAMBER

Filippov P.S., Ryzhkov A.F.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

A description of various experimental and numerical studies on NO_x emissions in the combustion of gas fuels is presented. The choice of the verification object is justified. The mechanisms of formation and decomposition of NO_x are analyzed. The assembly of the mechanisms of formation and decomposition of thermal NO_x was chosen. Verification of the thermal NO_x formation model was performed using a CFD package. Verification was carried out based on comparing the results of numerical simulation with known experimental ones. The results of numerical simulation are analyzed. A method for increasing the accuracy of calculation of NO_x formation in a combustion chamber is proposed.

В настоящее время одним из наиболее перспективных (по эффективности и экологическим показателям) электрогенерирующих агрегатов являются парогазовые установки с внутрицикловой газификацией твёрдого топлива (ПГУ-ВЦГ). Примерно 1/2÷2/3 вырабатываемой в ПГУ-ВЦГ мощности приходится на газотурбинную установку (ГТУ), остальное – паросиловой цикл. В ПГУ-ВЦГ газотурбинным топливом является синтез-газ, полученный путём воздушной или кислородной газификации органического топлива (низшая теплота сгорания составляет 4-13 МДж/м³) [1]. При разработке технологий сжигания синтез-газов большое внимание уделяется экологическим показателям работы камеры сгорания ПГУ-ВЦГ, а именно выбросам оксидов азота (NO_x).

На сегодняшний день, в работающих ПГУ-ВЦГ освоена технология поточной газификации твердого топлива и система холодной очистки синтез-газа от загрязняющих веществ (топливных серо- (H₂S, COS) и нитросоединений (NH₃, HCN), ртути и др.) перед сжиганием в камере сгорания ГТУ. При поточной газификации твердого топлива содержание углеводородов (источников быстрых NO_x) в синтез-газе не превышает 2 об.% [1], а холодная газоочистка обеспечивает содержание топливных нитросоединений (источников топливных NO_x) в синтез-газе <50 ppm. При таких мизерных концентрациях углеводородов и топливных нитросоединений в синтез-газе выбросы NO_x из камер сгорания ПГУ-ВЦГ можно оценивать только по содержанию термических NO_x в продуктах сгорания, без учёта наличия быстрых и топливных NO_x.

В данной работе проведена верификация механизмов образования термических NO_x при горении газового топлива, близкого по составу синтез-газу кислородной газификации. Верификация проведена на основе сравнения расчетных данных с известными экспериментальными.

Верификации механизма образования термических NO_x проведена на основе сравнения расчетных данных, полученных методом CFD-моделирования, с экспериментальными, опубликованными в работе Hasegawa и др. [2].

В численном моделировании выбросы NO_x из камеры сгорания оценивались по расчетному содержанию NO в дымовых газах, так как его содержание в дымовых газах при сжигании газового топлива в камере сгорания ГТУ составляет около 90-95% от всех NO_x [3].

Численное моделирование показало, что средняя погрешность расчётов составляет 20%. В целом видно, что расчетная кривая по выбросам NO_x из камеры сгорания хорошо сочетается с экспериментальной кривой. Такое сочетание свидетельствует о возможности дальнейшего использования разработанной модели для прогнозирования выбросов NO_x из камер сгорания ПГУ-ВЦГ с холодной газоочисткой. Для прогнозирования выбросов NO_x из камер сгорания ПГУ-ВЦГ с горячей газоочисткой целесообразно провести верификацию механизмов образования топливных NO_x , так как при горячей газоочистке содержание топливных нитросоединений в синтез-газе, подаваемого в камеру сгорания, может достигать до 1000-3000 ppm.

Выбранная сборка позволяет прогнозировать выбросы NO_x с достаточной точностью. В случае необходимости повышения точности расчетов нужно перейти на более детальную химию с расчетом влияния образования и разложения NO_2 , N_2O и др.

1. Hasegawa T 2010 Energies 3 335-449.
2. Hasegawa T, Tamaru T 2007 J. Eng. Gas Turbines Power 129 358-369
3. Bowman C T 1975 Prog. Energy Combust. Sci. 1 33-45

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОТОЧНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ КАМЕННОГО УГЛЯ В СРЕДЕ O_2 - CO_2

Ральников П.А.*, Абаймов Н.А., Рыжков А.Ф.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: ral-pavel@mail.ru

NUMERICAL STUDY OF ENTRAINED-FLOW COAL GASIFICATION IN O_2 - CO_2 ENVIRONMENT

Ralnikov P.A.*, Abaimov N.A., Ryzhkov A.F.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

This work describes the numerical study of solid fuel gasification process in the gasifier "НПО СКТИ" with the O_2 - CO_2 environment and analyzes the results of this one. The obtained regularities indicate a significant effect of CO_2 concentration on the gasification process. Further studies will be aimed at identifying these assumptions experimentally.

Данное исследование выполняется в рамках разработки технологической схемы процесса преобразования энергии твердого топлива в электрическую с околонулевыми выбросами углекислого газа и высокими технико-экономическими показателями. Парогазовая установка с внутрицикловой газификацией и улавливанием CO_2 по технологии oxy-fuel включает в себя газификатор твёрдого топлива, работающий не на смеси O_2 - N_2 (как большинство традиционных установок), а на O_2 - CO_2 . Процесс газификации угля в нестандартной среде требует дополнительных экспериментальных и расчётных исследований.

В качестве объекта исследования выбран поточный газификатор НПО «ЦКТИ», спроектированный на работу на кислородном дутье, численное исследование которого проведено ранее [1]. Задачей исследования является перевод газификатора на работу в среде O_2 - CO_2 .

Цель исследования – получение новых сведений о процессе поточной газификации каменного угля в среде O_2 - CO_2 .

Моделирование термохимических процессов позволяет выявить закономерности, необходимые для оптимизации оборудования и усовершенствования процесса поточной газификации угля. Наиболее универсальным инструментом для решения задач трехмерного моделирования является метод вычислительной гидродинамики (CFD), который позволяет определять основные характеристики среды (температуру, давление, концентрации газов и т.п.) в исследуемом пространстве.

Согласно результатам численного исследования, при увеличении доли CO_2 в дутье (от 0% до 100%) объемная доля CO на выходе из установки возрастает практически в 2 раза (от 0,21 до 0,42) в связи с повышением скорости реакции

Будуара, а доля CO_2 в синтез-газе незначительно (на четверть) снижается. Объемная доля H_2 при увеличении CO_2 от 0 до 0,5 возрастает, а при дальнейшем росте до 1 – снижается. Перегиб обусловлен интенсификацией реакции водяного сдвига, с этим же связано снижение доли водяного пара. В отличие от кислородного режима, при газификации в среде $\text{O}_2\text{-CO}_2$ в составе синтез-газа появляется CH_4 .

Полученные закономерности свидетельствуют о существенном влиянии концентрации CO_2 в дутье на термохимические процессы, происходящие в газификаторе. Дальнейшие исследования будут направлены на экспериментальную проверку выявленных закономерностей.

1. Ральников П.А., Абаимов Н.А., Рыжков А.Ф., Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных с международным участием «Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве», 113 (2017).

SOLUBILITY OF PRASEODYMIUM IN THE GALLIUM-ALUMINUM EUTECTIC ALLOY

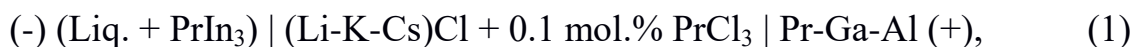
Ismailov M.S.^{1*}, Yamshchikov L.F.¹, Melchakov S.Yu.²,
Ivanov V.A.¹, Usoltsev M.E.¹

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

²Institute of Metallurgy, UralBranch of RAS, Yekaterinburg, Russia

*E-mail: murodzhon.ismailov@mail.ru

The solubility of praseodymium ($\log X_{Pr}$, mole fraction) in the Ga-Al eutectic alloy (the alloy contained 0.8 wt. % of Al) was studied using the electromotive force (EMF) method employing the galvanic cell (1):



where “Pr-Ga-Al” is a two-phase alloy saturated by praseodymium (up to 15.0 wt. % Pr); “Liq. + PrIn_3 ” is a Pr-In alloy with well-known thermodynamic characteristics. Pr-Ga-Al alloy consisted of liquid alloy and intermetallic compounds, which were in equilibrium. In the Pr-In alloy, an intermetallic compound PrIn_3 was in equilibrium with the liquid phase (Liq.).

Another way to study solubility was also examined. The sampling method was applied. Samples of the liquid metal melt (Pr-Ga-Al) were taken after 8 hours of isothermal exposure at desired temperatures.

The temperature dependencies $\log X_{Pr(\text{Ga-Al})} = f(1/T)$ obtained by the EMF method (2) and the sampling method (3) were approximated by the straight-line equations:

$$\log X_{Pr(Ga-Al)} = \left(2.62 - \frac{3841}{T}\right) \pm 1.97 \cdot \sqrt{8.59 \cdot 10^{-3} \cdot \left[\frac{1}{184} + \frac{\left(\frac{1000}{T} - 1.09\right)^2}{2.91} \right]}, \quad (701-1076 \text{ K}) \quad (2)$$

$$\log X_{Pr(Ga-Al)} = \left(0.64 - \frac{1931}{T}\right) \pm 2.14 \cdot \sqrt{0.21 \cdot \left[\frac{1}{16} + \frac{\left(\frac{1000}{T} - 1.48\right)^2}{1.95} \right]}, \quad (473-1073 \text{ K}) \quad (3)$$

In fig. 1 the presented dependencies (2) and (3) are in satisfactory agreement with each other at relatively high temperatures.

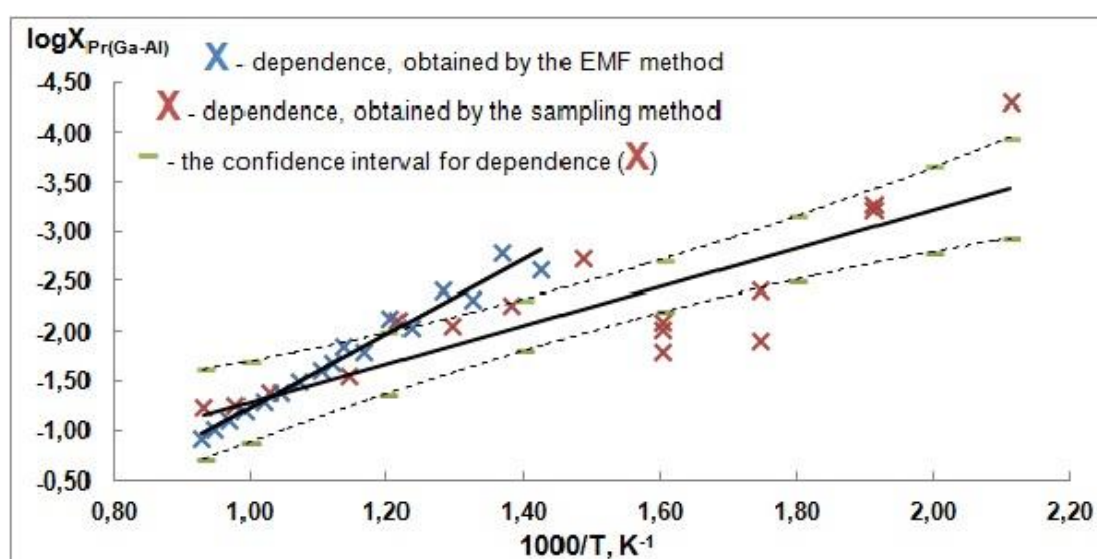


Fig. 1. Dependencies $\log X_{Pr(Ga-Al)} = f(1/T)$ obtained by the EMF method and the sampling method

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИКИ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Глазунова Ю.В., Блинова М.О. *, Воронина А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: m.o.blinova@urfu.ru

THE STUDY OF STATICS OF STRONTIUM SORPTION BY NATURAL AND MODIFIED ALUMINOSILICATES

Glazunova Yu.V., Blinova M.O. *, Voronina A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Statics of strontium sorption from low mineralized waters by sorbents based on natural and modified aluminosilicates was studied. It was found that distribution coefficients of strontium for natural and modified clinoptilolites are higher than for glauconites. Static exchange capacities were determined for all sorbents.

Во время испытаний ядерного оружия, в процессе работы ядерных реакторов, при хранении отработавшего ядерного топлива и радиоактивных отходов не удалось избежать загрязнения радионуклидами окружающей среды. Так возникла необходимость в проведении реабилитационных мероприятий, включающих очистку водных объектов (озер, рек, водохранилищ, питьевых источников), ремедиацию почв, переработку радиоактивных отходов. Были разработаны новые сорбционные материалы на основе природных алюмосиликатов перспективные для реабилитации территорий, загрязнённых радионуклидами цезия. При реабилитации важное значение кроме ^{137}Cs имеет радионуклид ^{90}Sr из-за большого периода полураспада (30,174 года и 29,12 лет, соответственно), а также подвижности в окружающей среде (^{137}Cs является химическим аналогом K^+ , в то время как ^{90}Sr может заменять ионы Ca^{2+}).

В работе исследована статика сорбции стронция природными алюмосиликатами (клиноптилолит – Кл и глауконит – Гл) и ферроцианидными сорбентами на их основе (смешанными ферроцианидами никеля калия на основе клиноптилолита (НКФ-Кл) и глауконита (НКФ-Гл)) из слабоминерализованных вод. Концентрацию стронция изменяли в растворе в интервале от 10^{-5} до 10^3 мг/л путем добавления хлорида стронция. Удельное содержание сорбента в системе составило $V / m = 20$ мл / 50 мг, $\text{pH} = 7,8 \pm 0,2$. В таблице 1 приведены результаты математической обработки, полученных изотерм.

Коэффициент распределения стронция клиноптилолитом выше, чем глауконитом - $10^{(3,4 \pm 0,6)}$ мл/г по сравнению с $10^{(2,4 \pm 0,1)}$ мл/г. Значения статической обменной емкости (СОЕ) для природных образцов сопоставимы в пределах погрешности. Специфичность модифицированных сорбентов к стронцию сопоставима с природными алюмосиликатами. Для модифицированных образцов

наблюдается увеличение статической обменной ёмкости по сравнению с природными. Таким образом, модифицированные ферроцианидами алюмосиликаты могут быть использованы не только для извлечения цезия из природных вод и почвенных растворов, но и стронция.

Таблица 1 - Результаты математической обработки изотерм сорбции стронция образцами природных и модифицированных алюмосиликатов

| | Кл | НКФ-Кл | Гл | НКФ-Гл |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| a | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Δa | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| b | 3,4 | 3,2 | 2,4 | 2,6 |
| Δb | 0,6 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| K_d, мл/г | 10 ^(3,4±0,6) | 10 ^(3,2±0,3) | 10 ^(2,4±0,1) | 10 ^(2,6±0,1) |
| СОЕ, мг/г | 88 | 159 | 79 | 167 |

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Вовк С.К.^{1*}, Терехов П.В.¹, Денисов Е.И.¹

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: sergey-vovk7@mail.ru

THE STUDY OF GALLIUM AND GERMANIUM BEHAVIOR IN CHLORIDE SOLUTIONS

Vovk S.K.¹, Terekhov P.V.¹, Denisov E.I.¹

¹⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Ga and Ge sorption by T-5 sorbent was studied under static conditions from 0.1-1M NaCl solution. The dependences «S – pH», «lg ε – lg[m]» and «lg C_T – lg C_p» were obtained for the determination of regularities of Ga and Ge interphase distribution. A comparison of it depending on the concentration Ga and Ge of the solution was done. Obtained results have shown that T-5 sorbent is promising for development of Ge-68/Ga- 68 radionuclide generator.

Целью данной работы является исследование межфазного распределения галлия и германия для создания на их основе радионуклидного генератора.

Исследования межфазного распределения Ga и Ge проводили в статических условиях. Сорбентом был выбран диоксид титана TiO₂, модифицированный 5 мол.% диоксида циркония ZrO₂, с температурой обработки 450°C.

Была разработана методика измерения сорбента и раствора на спектрометре QUANT'X. Исследовано сорбционное поведение галлия и германия в хлоридных растворах в присутствии сорбента марки Т-5 при концентрации Ga, Ge 100 мг/л. Построены и проанализированы зависимости коэффициентов распределения от величины pH, сорбционного отношения от удельной массы, зависимости содержания Ga и Ge в твердой фазе от содержания в растворе. Получены зависимости степени сорбции Ga, Ge от pH и проведено их сравнение при различных концентрациях. Зависимости имеют одинаковый вид, сорбция галлия начинается при pH=1, имеет минимум при pH=5,5.

Следующим шагом исследований сорбционного поведения Ga и Ge стало уменьшение их концентрации до 5 мг/л. При малых концентрациях (5 мг/л) минимума при pH=5,5 не наблюдается – зависимость имеет плато в диапазоне pH от 3 до 8. Зависимость сорбции германия в обоих случаях имеет вид пологой возрастающей кривой. Полученные результаты влияния концентрации на степень сорбции можно объяснить процессами образования как псевдо, так и истинных коллоидов.

В продолжение исследования необходимо провести более подробный комплекс сорбционных исследований Ga и Ge на сорбенте Т-5 в статике и динамике в условиях отсутствия полимеризации и образования истинных коллоидов (5 мг/л) для моделирования работы германий-галлиевого генератора.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Вовк С.К.^{1*}, Таназлы В.В.¹, Денисов Е.И.¹

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: sergey-vovk7@mail.ru

STUDY OF THE SORPTION PROPERTIES OF HYDRATED TITANIUM DIOXIDE

Vovk S.K.¹, Tanazly V.V.¹, Denisov E.I.¹

¹⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Prospective sorption materials are granular sorbents, which are synthesized by the sol-gel method. Such sorbents include hydrated titanium dioxide (HTD). It competes with ion-exchange resins. Its production is conducted by unique innovative sol-gel technologies at JSC SPF "Termoksid", Zarechny town.

Гидратированный диоксид титана (ГДТ) обладает хорошими сорбционными свойствами, но большинство исследователей не имеют возможности использо-

вать на практике гранулированные образцы этого материала. Перспективным сорбционным материалом является гранулированный гидроксид титана, сорбент Т-5, синтезируемый золь-гель методом.

Изучили кислотно-основные свойства сорбента марки Т-5 при различных температурах обработки от 100 до 800°C методом одной навески сорбента в статических условиях. Кривые титрования получили при постоянной ионной силе раствора (0,5 моль/л NaCl) при соотношении $m/v = 1/50$ для образцов, прокаленных при 100 – 400°C и $m/v = 2/50$ при 600 – 800°C. Измерили начальное значение pH раствора, затем добавили определенное количество кислоты (HCl) или щелочи (NaOH) в соответствующую колбу и измерили равновесное значение pH раствора. Время равновесия составляло 1 сутки, затем добавили следующую порцию кислоты или щелочи. Ионообменную емкость сорбента рассчитали по формуле:

$$\Gamma = (C_1 - C_2) \cdot V / m$$

где Γ – емкость сорбента, ммоль/г; C_1, C_2 – концентрация обменивающегося иона в растворе, рассчитанная по значениям pH, до и после сорбции, ммоль/мл.

Для сорбента Т-5 методом потенциометрического титрования выделены по три типа кислотных и основных ионогенных групп. Емкость по всем кислотным и основным группам для сорбента Т-5, высушенного при 100°C составляет по 1,0-2,0 ммоль/г. Таким образом, гидроксид титана является амфотерным ионообменником. С увеличением температуры обработки уменьшается ионообменная емкость сорбента, что связано с сокращением удельной поверхности материала в процессе отжига. Выдвинуто предположение о соответствии каждой обменной группы Т-5, характеризуемой полученным значением pK_i , определенной гидроксильной группе (одионой, парной и гидроксильной группе ол-связи).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА В ВОЗДУХОВОД КОТЛА

Зинуров В.Э.

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

E-mail: vadd_93@mail.ru

STUDY OF TRANSPORTATION OF A FINE DISPERSED MATERIAL TO THE COPPER AIR DUCT

Zinurov V.E.*.

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

Results of pneumotransportation of fine dispersed material to a copper air duct by means of the developed batcher.

Системы и устройства пневматического транспорта мелкодисперсных материалов нашли широкое применение в таких отраслях промышленности, как угольная, химическая, энергетика, сельское хозяйство, строительство и др., в которых они являются неотъемлемой частью многих технологических процессов [1].

Сыпучие, штучные и волокнистые материалы в системах пневмотранспорта перемещаются под действием воздуха. Преимуществами пневматического перед другими видами механического транспорта являются: возможность применения при различных условиях, простота, легкость и дешевизна обслуживания и ремонта, отсутствие движущихся частей и сложных механизмов, обеспыливание перемещаемых материалов.

Особый интерес представляет использование пневмотранспорта в энергетическом комплексе, а именно для осуществления операций по транспортированию присадки в камеру сгорания на ТЭС.

На настоящий момент времени предлагается использовать присадку к мазуту в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки, позволяющую связывать серу, содержащуюся в топливе в процессе его сгорания, тем самым уменьшая низкотемпературную (сернокислотную) коррозию поверхностей нагрева и выбросы оксидов серы в атмосферу.

Целью настоящей работы является исследование процесса транспортирования мелкодисперсного материала по мере выдувания частиц из емкости и произвести анализ влияния пониженного давления на выходном отверстии устройства на пневмотранспортирование материала.

Для исследования была построена модель емкости с разработанным устройством. Чтобы получить закономерности изменялись давление P_1 на входном отверстии 1 в пределах 1,01 – 1,1 бар, P_2 на выходном отверстии 2 в пределах 0,8 – 0,95 бар. Также задавались некоторые постоянные параметры: массовый расход частиц 0,05 кг/с; начальная скорость частиц 0 м/с; температура воздуха 20°C. Физико-химические показатели шлама водоподготовки: диаметр частиц $d_p = 100$ мкм, плотность частиц $\rho_p = 4000$ кг/м³. В ходе исследований были приняты допущения: концентрация твердого компонента исключает взаимодействие между частицами, влияние частиц на движение несущей среды не учитывается [2].

На рис. 1 представлена зависимость массовой концентрации μ от давления P_2 на выходном отверстии. Отмечается не совсем логичная закономерность: по мере роста давления P_2 происходит увеличение массовой концентрации μ . Однако снижение перепада давления на входном 1 и выходном 2 отверстиях должно уменьшать концентрацию аэросмеси, выдуваемой из емкости. Наиболее высокие значения массовой концентрации μ наблюдается на второй линии при давлении P_1 на входном отверстии равным 1,05 бар. Создание давления P_1 больше или меньше 1,05 бар понижает эффективность устройства.

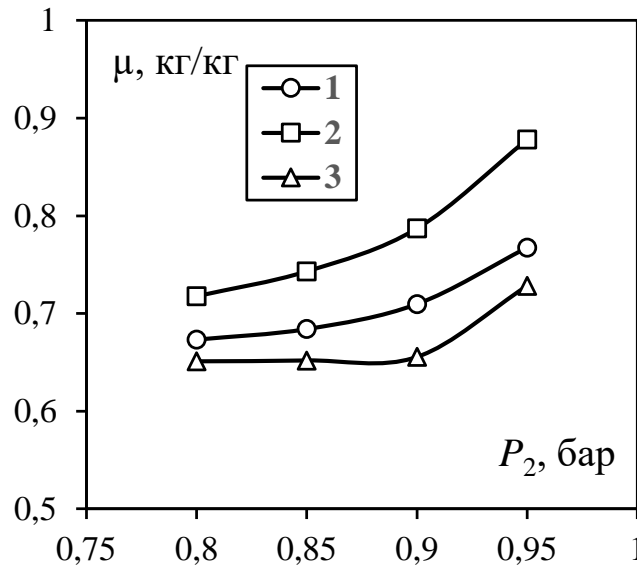


Рис. 1. . Зависимость массовой концентрации μ от давления P_2 при различных давлениях P_1 , бар: 1 – 1.01, 2 – 1.05, 3 – 1.1

Созданное пневмотранспортное устройство позволяет осуществлять транспортирование мелкодисперсного материала в труднодоступных местах, обеспечивая высокую защиту воздуха от попадания в него частиц транспортируемого материала, и является экономически рентабельным в использовании.

1. М.Н. Чальцев, С.В. Войцеховский, Вестник автомобильно-дорожного института, 1(2), 54-58 (2006).
2. А.А. Кузнецова. Современные проблемы науки и образования, 3, 164 (2012).

Научное издание

V Международная молодежная научная конференция:
Физика. Технологии. Инновации.
ФТИ-2018

14–18 мая 2018 г.

Тезисы докладов

Печатается в авторской редакции

Компьютерная верстка
А. В. Ищенко

Подписано в печать 10.05.2018. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 56,6.
Уч.-изд. л. 50,9. Тираж 500 экз. Заказ